

Wachstum und Charakterisierung von Aluminiumnitrid-Pseudosubstraten auf c-Saphir

**Vergleich von konventionellem und gepulstem Wachstum
mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften - Dr. rer. nat.
am Fachbereich 1
der Universität Bremen

eingereicht von
Dipl.-Phys. Hanno Kröncke

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Detlef Hommel.
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Jens Falta.
Dissertation eingereicht am:	16.10.2012
Tag des Promotionskolloquiums:	11.12.2012

„You know, you guys are missin’ out on a great deal, if you kill me.
I can help you. See, I’m kind of an expert with just about everything ... “

- Angus MacGyver -

„Es zeigt sich, dass die sich drehende Katze eine Menge interessanter Probleme aufwirft,
obwohl deren Lösung möglicherweise nicht von großem praktischen Wert ist
- ausgenommen für andere Katzen.“

- Fazit aus siebzig Jahren Katzenfallforschung seit 1894 -

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen der Gruppe-III-Nitride	5
1.1 Grundlagen zur Beschreibung von Kristallen	5
1.2 Materialsystem der Gruppe-III-Nitride	7
1.3 Gitterfehler	10
2 Experimentelle Grundlagen	15
2.1 Wachstumsmethoden der Halbleiterphysik	15
2.1.1 Allgemeine Wachstumsmethoden	15
2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie	17
2.1.3 Simulation der Wachstumsrate	21
2.1.4 Gepulstes Wachstum	23
2.1.5 Wachstum von Aluminiumnitrid	24
2.2 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie	26
2.2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung	26
2.2.2 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung	29
2.2.3 Das hochauflösende Röntgendiffraktometer	33
2.2.4 Auswertungsmöglichkeiten der Röntgenmessungen	39
2.3 Analysemethoden	49
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	49
2.3.2 Rasterkraftmikroskopie	50
2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie	52
2.3.4 Optische Messverfahren	53
2.3.5 Bestimmung der Kristallpolarität	55
3 Bestimmung von Versetzungsdichten	57
3.1 Auswertung symmetrischer und asymmetrischer Reflexe	57
3.2 Reziproke Gitterkarten	61
3.3 Messung unter streifendem Einfall	63
3.4 Untersuchung mittels TEM	65
3.5 Untersuchung mittels REM	66
3.6 Zusammenfassung	67

4	Herstellung von AlN mittels gepulster MOVPE	69
4.1	Stand der Forschung	69
4.2	Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Parameter	74
4.2.1	Allgemeine Wachstumsparameter	74
4.2.2	Wachstumsstart	76
4.2.3	Pulslänge	80
4.2.4	Wachstumsprinzip	82
4.2.5	V/III-Verhältnis	83
4.2.6	N ₂ in der Atmosphäre	85
4.2.7	Temperatur	86
4.2.8	Probendicke	88
4.2.9	MOVPE-Anlage	89
4.3	Zusammenfassung	93
4.4	GaN-Nanostrukturen	95
4.4.1	Stand der Forschung zu GaN-Quantenpunkten	95
4.4.2	Ergebnisse	99
5	Herstellung von AlN mittels kontinuierlicher MOVPE	105
5.1	Stand der Forschung	105
5.2	Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Parameter	112
5.2.1	Wachstumsstart	112
5.2.2	V/III-Verhältnis	118
5.2.3	Atmosphäre	121
5.2.4	Temperatur	125
5.2.5	Weitere Wachstumsansätze	128
5.2.6	Lokale Einflüsse - Wachstum auf 2"-Substraten	131
5.2.7	Analyse der Verspannung	133
5.2.8	Vergleich mit anderen Gruppen	136
5.3	Zusammenfassung	138
6	Zusammenfassung und Vergleich der Methoden	141
	Literaturverzeichnis	155
A	Anhang	157
A.1	Abkürzungen	158
A.2	Liste der Veröffentlichungen	159
A.3	Abstract	161
A.4	Experimentelle Hinweise	162
A.4.1	MOVPE	162
A.4.2	Röntgendiffraktometrie	164

Einleitung

Die erste Veröffentlichung zur Synthese von Aluminiumnitrid stammt von Briegleb und Geuther aus dem Jahr 1862 [1], welche Aluminiumfeilspäne unter Stickstoffatmosphäre erhitzen und dann einen weißen Belag auf diesen beobachteten. Diese Form der „Herstellung von Halbleitermaterialien“ ist natürlich weit entfernt von den heute möglichen Verfahren, so dass auch mangels theoretischer und technischer Voraussetzungen damals nicht weiter auf diesem Gebiet geforscht wurde. Bekanntermaßen setzten sich daher auch zunächst andere Konzepte zur elektrischen Lichterzeugung und Verstärkung durch. Bis zum Anfang des einundzwanzigsten Jahrhunderts dienten primär Glühlampen als Lichtquelle, welche jedoch eine schlechte Lichtausbeute im sichtbaren Spektralbereich haben und hauptsächlich Wärme abstrahlen.

Anders verhält es sich bei halbleiterbasierten Lichtemittern, den Leuchtdioden LEDs (engl. light emitting diode) und Laserdioden (LD). Auf Grund der in der Regel vorliegenden direkten Bandlücke können Elektronen und Löcher ohne zusätzliche Emission eines Phonons rekombinieren, so dass Wärme hauptsächlich durch nicht strahlende Rekombination und Leitungsverluste entsteht. Im optisch aktiven Medium, beispielsweise einem Quantenfilm oder einem Quantenpunkt, werden so sehr effektiv Photonen erzeugt, deren Energie durch das verwendete Material und die Strukturgröße bestimmt wird.

Die ersten LEDs in den 1960er Jahren basierten auf dem Gallium-Arsenid-System und emittieren im roten bis gelben Spektralbereich und später in den 1970er Jahren im grünen Bereich auf der Basis von Gallium-Phosphid. Die Effizienz und Helligkeit (Lichtstrom) dieser LEDs war natürlich noch sehr gering, konnte aber mit der Zeit um gut vier Größenordnungen gesteigert werden.

Als Meilenstein ist die Entwicklung einer blauen LED auf der Basis von Gallium-Nitrid durch S. Nakamura zu sehen, welche ab 1993 kommerziell erhältlich ist [2, 3]. Ausgehend von all diesen Entwicklungen stehen heute effiziente LEDs in nahezu allen Farben vom Infrarot bis in den UV-Bereich zur Verfügung, wobei eine Lücke im gelb-grünen Bereich existiert. Ein Ansatz, um diese Lücke zu schließen, besteht in der Verwendung von Indium-Gallium-Nitrid-Quantenfilmen und Quantenpunkten (InGaN-QW/QD), die sowohl für blau emittierende Laser als auch grüne LEDs eingesetzt werden. Ebenfalls stehen bei 524 nm emittierende LDs [4] kurz vor der Markteinführung, die laut OSRAM für 2012 geplant ist. Anwendungen liegen zum einen in der Verwendung in optischen Kommunikationsnetzwerken, die nicht aus Glasfasern, sondern aus deutlich günstigeren Plastikfasern bestehen und geringe Absorption im grünen Spektralbereich zeigen. Zum anderen lassen sich

zusammen mit roten und blauen Laserdioden extrem kleine und effiziente Videoprojektoren herstellen, die unabhängig von der Fokussierung scharfe Bilder erzeugen und zukünftig in mobilen Geräten verwendet werden können.

Ein weiteres Anwendungsfeld der Gruppe III-Nitride sind weiße LEDs, die zunehmend Glühlampen und Leuchtstofflampen verdrängen. Auf Grund der hohen Effizienz und Leuchstärke von bis zu 250 lm/W werden daher im Bereich der Fahrradbeleuchtung und Taschenlampen schon heute fast ausschließlich LEDs verwendet. Dagegen setzen sich LEDs zur Raumbeleuchtung nur langsam durch, da das Licht wegen der hohen Farbtemperatur sehr grell wirkt. Um den Eindruck von weißem Licht zu erzeugen, stehen prinzipiell zwei Verfahren zur Verfügung. Zum einen können mehrere meist rote, grüne und blaue LEDs nebeneinander verwendet werden, was jedoch einen erhöhten technologischen Aufwand mit sich bringt. Ebenfalls können in einem Bauteil z.B. unterschiedliche Quantenfilme und Quantenpunktschichten verwendet werden, die in den entsprechenden Farben emittieren. Ein anderes Konzept ist, eine blaue oder UV-LED in Verbindung mit Leuchtstoffen zu verwenden. Blaue LEDs mit einem gelben Leuchtstoff liefern dabei momentan die höchste Effizienz, führen aber zu dem oben erwähnten grellen Erscheinungsbild. Die Entwicklung von sog. Warmweiß-LEDs stellt somit ein wichtiges Forschungsfeld dar, weil das Licht eine geringere Farbtemperatur hat und damit als angenehmer und natürlicher empfunden wird. Aluminiumnitrid dient bei den bisher angesprochenen Anwendungen meist nur als „Hilfsmittel“ zur Verbesserung der Kristallqualität, wird aber zusammen mit Aluminium-Gallium-Nitrid unverzichtbar, wenn Emittier im UV-Bereich realisiert werden sollen. Auf Grund der großen Bandlücke von 6,2 eV ist AlN transparent für UV-Strahlung bis ca. 200 nm, was eine Auskopplung der Strahlung sowohl parallel als auch senkrecht zur aktiven Schicht erlaubt. Von Kipshidze et al. [5] wurden bereits 2003 auf AlInGa_N basierende LEDs realisiert, die bei 280 nm emittieren und 2006 präsentierten Taniyasu et al. [6] auf AlN basierende LEDs, die bei 210 nm emittieren. Potentielle Anwendungen dieser LEDs finden sich, neben der Erzeugung von weißem Licht, im Bereich der optischen Lithographie, dem Aushärten von Klebstoffen und der Desinfektion von Oberflächen, Gasen und vor allem Wasser. In all diesen Feldern werden heute meist Quecksilber-Dampflampen eingesetzt, die zwar mit 50-100 lm/W deutlich effizienter als z.B. eine Glühlampe sind, aber insbesondere beim Starten viel Energie verbrauchen. Weiterhin benötigen sie eine aufwändige Vorschalt elektronik und haben auf Grund des Quecksilbers und des teilweise hohen Drucks in der Lampe ein deutliches Gefährdungspotential. UV-Leuchtdioden sind dagegen leicht zu handhaben, sehr effizient und die Emission kann auf die gewünschte Wellenlänge angepasst werden. Zur Desinfektion wäre z.B. eine Wellenlänge von ca. 254 nm anzustreben, da diese besonders gut die DNA von Bakterien und Viren zerstört. Eine neuartige Anwendung wäre somit eine „UV-Taschenlampe“, die zur Desinfektion kleiner Mengen Trinkwasser in abgeschiedenen Regionen oder auch dem Outdoorbereich eingesetzt werden kann.

Neben den optischen Eigenschaften zeichnen sich die Gruppe-III-Nitride und insbesondere AlN durch eine hohe Festigkeit und eine damit verbundene hohe Wärmeleitfähigkeit und chemische Stabilität aus. Dies macht das Materialsystem für den Bereich der Hochleistungselektronik und Sensorik interessant, da Sensoren direkt in aggressiven Umgebungen betrieben werden können. Weiterhin besitzen die Gruppe-III-Nitride ein piezoelektrisches

Moment, welches zwar nachteilig für optoelektronische Anwendungen ist, aber die Realisierung anderer elektronischer Bauelemente ermöglicht. Zum einen bildet sich an der Grenzfläche zwischen zwei Schichten ein zweidimensionales Elektronengas, das für die Herstellung von Sensoren und HEMTs (engl. high electron mobility transistors) genutzt werden kann [7]. Zum anderen wird das piezoelektrische Moment direkt für SAW-Anwendungen (engl. surface acoustic wave) genutzt, die als Frequenzfilter in der Kommunikationselektronik eingesetzt werden [8].

Die Realisierung all dieser Anwendungen leidet allerdings unter der schlechten Verfügbarkeit reiner GaN- bzw. AlN-Substrate. In zunehmendem Maße sind zwar solche erhältlich, der Preis ist aber auf Grund der aufwändigen Produktion sehr hoch, so dass oft auf Pseudosubstrate zurückgegriffen wird. Diese bestehen aus dicken GaN- oder AlN-Schichten, die auf gut verfügbaren Substraten wie Saphir oder Siliziumcarbid (SiC) abgeschieden werden. Bedingt durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten kommt es jedoch zum Einbau von Gitterfehlern, deren Anzahl durch entsprechende Konzepte für die Nukleation und das eigentliche Wachstum möglichst reduziert werden soll.

Für GaN existiert in der Arbeitsgruppe Hommel bereits ein etabliertes Verfahren, das Substrate für verschiedene Anwendungen liefert. Ziel dieser Arbeit war es daher, dicke AlN-Schichten auf *c*-Flächen-orientiertem Saphir abzuscheiden, die als Pseudosubstrat für weitere Experimente und Anwendungen dienen sollen. Dabei ist zum einen eine möglichst geringe Dichte an Versetzungen und zum anderen eine möglichst glatte und defektfreie Oberflächen anzustreben. Das Wachstum wurde daher dahingehend optimiert, nach möglichst geringer Wachstumszeit - respektive geringer Schichtdicke - glatte, geschlossene Oberflächen zu erhalten. „Historisch“ bedingt unterteilen sich die Proben dabei in zwei Gruppen, die vor und nach einer Umrüstung der MOVPE-Anlage auf Tauglichkeit für hohe Temperaturen hergestellt wurden. Vor dem Umbau war maximal eine Temperatur von 1100 °C zu erreichen, wobei in der Regel bei maximal 1050 °C gearbeitet wurde. In dieser Phase wurde daher das gepulste Wachstum von AlN untersucht, das auch bei geringen Temperaturen gute Schichtqualitäten ermöglicht. Nach dem Umbau können nun Substrattemperaturen von bis zu 1300 °C erreicht werden, so dass in der zweiten Phase das Wachstum im klassischen, kontinuierlichen Modus untersucht wurde. Die Diskussion der Ergebnisse gliedert sich daher nach gepulstem und kontinuierlichem Wachstum, obwohl teilweise die gleichen Parameter variiert wurden.

Insgesamt besteht die Arbeit aus folgenden Teilen: Als erstes werden die theoretischen Grundlagen eingeführt, die zur Beschreibung von kristallinen Festkörpern nötig sind. Dabei wird speziell auf das System der hexagonalen Gruppe-III-Nitride eingegangen sowie auftretende Störungen der Kristallsymmetrie (Gitterfehler) eingeführt.

Im zweiten Kapitel werden die experimentellen Grundlagen und die zu Grunde liegenden physikalischen Prinzipien dargestellt. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Herstellung von Halbleitermaterialien, wobei der Schwerpunkt auf dem Wachstum von Gruppe-III-Nitriden mittels MOVPE liegt. Speziell wird dabei auf die Besonderheiten bei der Herstellung von AlN und dem gepulsten Wachstum eingegangen. Darüber hinaus werden Prozesse betrachtet, die das Wachstum behindern bzw. fördern.

Ebenfalls im zweiten Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Charakterisierung vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie, welche die primär eingesetzte Analysemethode darstellt.

Das dritte Kapitel behandelt die Bestimmung der Versetzungsdichte durch die zuvor vorgestellten Methoden. Diese stellt eine wichtige Größe bei der Beurteilung der Qualität der epitaktischen Schichten dar und soll daher vor der eigentlichen Diskussion der Ergebnisse eingeführt werden. Dabei werden exemplarisch Proben aus den folgenden Kapiteln verwendet, um die Anwendung zu veranschaulichen und die Gültigkeit sowie die Schwächen der Methoden aufzuzeigen.

In den Kapiteln vier und fünf werden die Ergebnisse des gepulsten und des kontinuierlichen Wachstums von AlN präsentiert. Diese sind dabei nach den variierten Wachstumsparametern geordnet. Dabei ist zu beachten, dass neben der Substratheizung auch weitere Komponenten im Zuge des Reaktorumbaus verändert wurden bzw. der Regelbereich erweitert wurde. Dies führt dazu, dass im kontinuierlichen Wachstum größere Variationen der Parameter möglich sind als im gepulsten Wachstum.

Im Kapitel über das gepulste Wachstum befindet sich ebenfalls ein Abschnitt über das Wachstum von GaN-Nanostrukturen auf AlN. Diese Ergebnisse wurden bewusst nicht als eigenständiges Kapitel präsentiert, da sowohl das verwendete AlN-Pseudosubstrat als auch die GaN-Strukturen in gepulstem Modus hergestellt wurden. Weiterhin sind die erzielten Ergebnisse in Umfang und physikalischer Aussage recht beschränkt, so dass dies kein eigenständiges Kapitel rechtfertigt.

Als letztes Kapitel folgt eine Zusammenfassung und ein Vergleich der beiden Wachstumsmethoden untereinander sowie mit dem Wachstum von GaN, welches teilweise nach deutlich unterschiedlichen Mechanismen verläuft. Weiterhin werden aufgetretene Probleme und deren Lösungsansätze diskutiert, um einen Ausblick auf potentielle weitere Versuche zu geben.

Kapitel 1

Grundlagen der Gruppe-III-Nitride

Im folgenden Kapitel sollen zunächst die zur Beschreibung von kristallinen Festkörpern notwendigen Begriffe erklärt werden und dann speziell auf das hexagonale Kristallsystem eingegangen werden. Dabei liegt das Augenmerk auf den Gruppe-III-Nitriden, die Gegenstand dieser Arbeit sind. Weiterhin werden die möglichen Abweichungen von einem perfekten Kristall, die sog. Gitterfehler, erläutert.

1.1 Grundlagen zur Beschreibung von Kristallen

Kristalle zeichnen sich generell durch eine regelmäßige Anordnung ihrer Bausteine aus. Die Bausteine können dabei Atome, Ionen oder Moleküle sein und sind im Modell des perfekten Kristalls identisch bezüglich ihrer Umgebung, das heißt, die Abstände und Richtungen zu benachbarten Bausteinen sind immer gleich. Somit wäre ein perfekter Kristall unendlich ausgedehnt, da diese Bedingung für die Oberflächen nicht erfüllt ist. Makroskopisch führt die Symmetrie zum geläufigen Aussehen von Kristallen, das durch glatte Ebenen gekennzeichnet ist, die feste Winkel einschließen. Beschreiben lassen sich Kristalle durch das sog. Bravais-Gitter, in dem die Position aller Bausteine durch einen Vektor \mathbf{R} bestimmt ist, dessen Ursprung ebenfalls auf einem Baustein liegt. Der Vektor hat dabei die Form

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad , \quad (1.1)$$

wobei n_i ganze Zahlen und \mathbf{a}_i Vektoren sind, die einen dreidimensionalen Raum aufspannen [9]. Für ein zweidimensionales Gitter ist dies in Abbildung 1.1Bravaisgitterfigure.caption.3a dargestellt, wobei die Punkte das Zentrum der sog. primitiven Einheitszelle darstellen. Alle Gitterpunkte in einem primitiven Gitter sind dabei durch eine Verschiebung um \mathbf{R} auf einen anderen Gitterpunkt abzubilden. Anders verhält es sich bei dem in Abbildung 1.1Bravaisgitterfigure.caption.3b dargestellten hexagonalen Gitter. Hier müssen immer zwei Gitterpunkte in einer Einheitszelle zusammengefasst werden, für die dann wieder die Eigenschaften des Bravais-Gitters gelten.

Ausgehend vom Bravais-Gitter lässt sich das sog. reziproke Gitter definieren, das ebenfalls zur Beschreibung des Kristalls verwendet werden kann. Dazu nehme man eine Welle

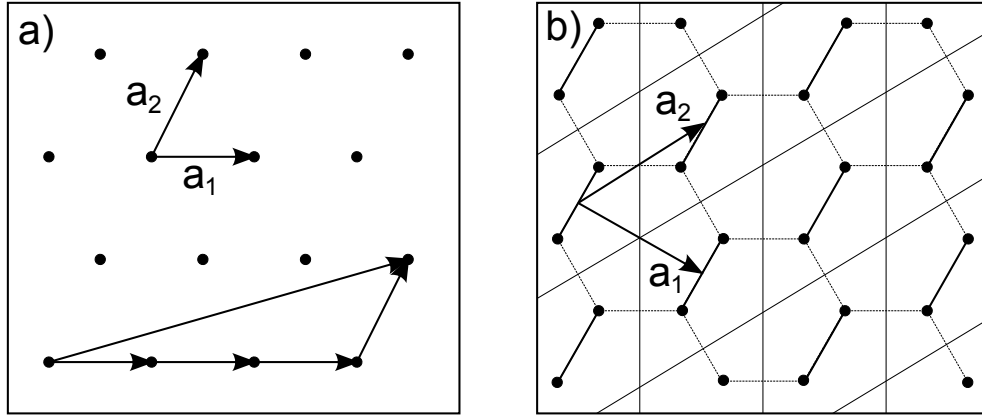


Abb. 1.1: Einfaches und hexagonales Bravaisgitter in 2D.

- a) Jeder Punkt ist durch eine Linearkombination von \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 zu erreichen.
b) Jeweils zwei Punkte werden zur Basis des Bravaisgitters zusammengefasst.

der Form $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ an, die für bestimmte \mathbf{k} die gleiche Periodizität wie das Bravais- bzw. das direkte Gitter hat. Die Menge aller \mathbf{k} , die dies erfüllen, bilden nun das reziproke Gitter, auf dem äquivalent zu Gleichung 1.1 Grundlagen zur Beschreibung von Kristallenequation.1.1.1 Vektoren \mathbf{K} definiert werden können, mit denen jeder Punkt zu erreichen ist:

$$\mathbf{K} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \quad . \quad (1.2)$$

Dabei lassen sich die Vektoren \mathbf{b}_i direkt aus den Vektoren \mathbf{a}_i des direkten Gitters berechnen:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad . \quad (1.3)$$

Die Vektoren \mathbf{b}_i stehen somit senkrecht auf den Ebenen, die durch das Bravais Gitter gebildet werden. Das reziproke Gitter eignet sich somit gut, um Richtungen im Kristall anzugeben, da es immer einen Vektor \mathbf{b}_i gibt, der senkrecht auf der Ebene steht, die durch beliebige Punkte des direkten Gitters gebildet werden. Der kürzeste Vektor hat dabei die Länge $2\pi/d$, wobei d der geringste Abstand zwischen zwei parallelen Ebenen ist. Die k_i in Gleichung 1.2 Grundlagen zur Beschreibung von Kristallenequation.1.1.2 werden dabei durch die sog. Millerschen-Indizes ersetzt, so dass sich folgende Schreibweise ergibt:

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad . \quad (1.4)$$

Zur Beschreibung von Ebenen werden jedoch die Vektoren \mathbf{b}_i weggelassen, so dass Ebenen in der Form (hkl) angegeben werden können. Durch die Millerschen-Indizes können weiterhin auch einzelne Ebenen, Scharen von Ebenen und Röntgenreflexe bezeichnet werden. Die entsprechende Nomenklatur ist in der Tabelle 1.1 Notation zur Benennung von Richtungen und Ebenen im Kristall in Bravais und Miller-Bravais Schreibweise.table.caption.4

dargestellt. Zur Beschreibung von hexagonalen Kristallen wird in der Regel die erweiterte Miller-Bravais Schreibweise der Form $(hkil)$ verwendet, um die Äquivalenz der Ebenen auszudrücken. Dabei wird i so gewählt, dass die Summe der ersten drei Indizes Null ergibt:

$$h + k + i = 0 \quad .$$

Notation Dreierschreibweise	Notation Vierserschreibweise	Bedeutung
hkl	$hkil$	Indizes
302	$30\bar{3}2$	Röntgenreflex
(302)	$(30\bar{3}2)$	Ebene
$\{302\}$	$\{30\bar{3}2\}$	Ebenenschar
$[302]$	$[30\bar{3}2]$	Richtung
$\langle 302 \rangle$	$\langle 30\bar{3}2 \rangle$	Schar von Richtungen

Tab. 1.1: Notation zur Benennung von Richtungen und Ebenen im Kristall in Bravais und Miller-Bravais Schreibweise.

1.2 Materialsystem der Gruppe-III-Nitride

Neben reinen Halbleitern wie Silizium gibt es Verbindungshalbleiter, zu denen z.B. die sog. II-VI- und die III-V-Halbleiter zählen, die aus Elementen der zweiten und sechsten bzw. der dritten und fünften Hauptgruppe aufgebaut sind. Letztere werden je nach verwendetem Gruppe V-Element als Arsenide, Phosphide oder Nitride bezeichnet und finden auf Grund der meist direkten Bandlücke Anwendung in der Optoelektronik. Wie zum Beispiel bei [10] zu sehen, liegen bei direkten Halbleitern die Maxima der Valenzbänder und das Minimum des Leitungsbandes im Zentrum der Brillouinzone am sog. Γ -Punkt übereinander. In das Leitungsband angeregte Elektronen können somit unter Emission eines Photons der entsprechenden Energie am Γ -Punkt rekombinieren, ohne ein zusätzliches Phonon zu emittieren, was die Übergangswahrscheinlichkeit drastisch erhöht. Im Folgenden soll das System der Gruppe-III-Nitride vorgestellt und auf Besonderheiten hexagonaler Kristalle eingegangen werden. Die Nitride nehmen unter den III-V Halbleitern eine besondere Stellung ein, da die Bandlücke über einen sehr großen Bereich variiert. Wie in Abbildung 1.2 Bandlücke über a -Gitterkonstante der Gr. III-Nitridefigure.caption.5 zu sehen ist, wird ein Bereich von 0,7 eV durch InN, über 3,4 eV durch GaN bis zu 6,2 eV durch AlN aufgespannt. Durch Mischen der Materialien lassen sich weiterhin theoretisch alle Werte dazwischen einstellen und somit ein Spektrum vom nahen Infrarot bis in den ultravioletten Spektralbereich abdecken. Dabei hängt die Gitterkonstante vom Mischungsverhältnis ab und wird durch die

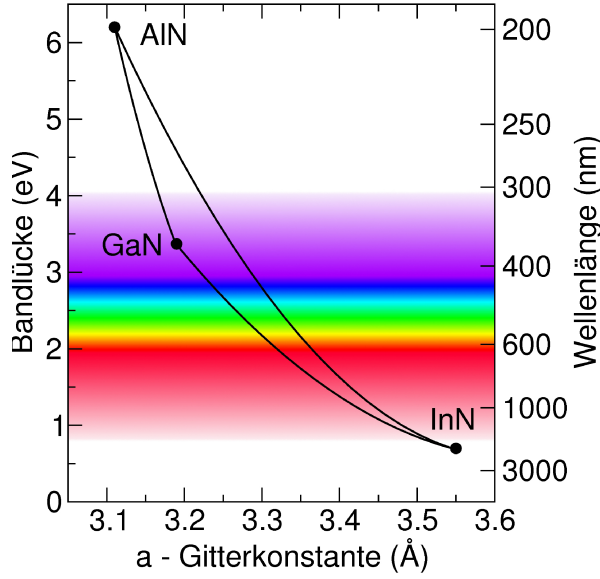


Abb. 1.2: Auftragung der Bandlücke über die a -Gitterkonstante der Gruppe-III-Nitride.

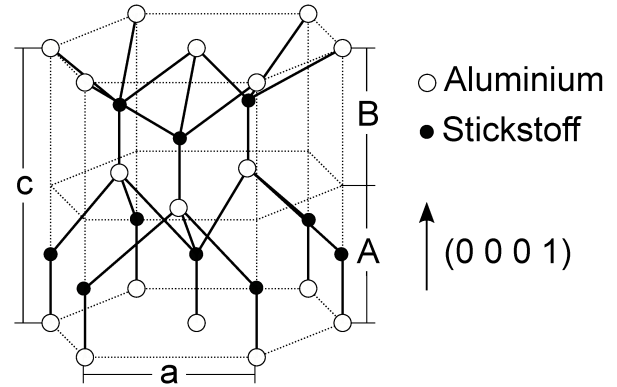


Abb. 1.3: Wurtzit Einheitszelle am Beispiel von AlN.

Vegardsche-Regel bestimmt, die hier am Beispiel von AlGa_N dargestellt ist.

$$a(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x \cdot a(\text{AlN}) + (1 - x) \cdot a(\text{GaN}) \quad x \in [0, 1] \quad . \quad (1.5)$$

Äquivalent lässt sich auch die c -Gitterkonstante für dieses Material berechnen, das x Anteile Al und $1-x$ Anteile Ga enthält. Die Bandlücke E_g skaliert dabei ebenfalls mit der Konzentration, wobei eine Abweichung von einem linearen Zusammenhang durch einen sog. Biegeparameter b_{AlGa_N} (engl. bowing parameter) berücksichtigt wird. Dieser ist experimentell jedoch schwierig zu bestimmen, da meistens der Verspannungszustand und die exakte Zusammensetzung nicht genau bekannt sind. Dies führt dazu, dass die in der Literatur zu findenden Werte stark streuen. Unter Berücksichtigung dieser Problematik lässt sich die Bandlücke von AlGa_N wie folgt berechnen:

$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x \cdot E_g(\text{AlN}) + (1 - x) \cdot E_g(\text{GaN}) - b_{\text{AlGa}_N} \cdot x(1 - x) \quad . \quad (1.6)$$

Auf Grund der unterschiedlichen Gitterkonstanten ist dies jedoch für indiumhaltige Mischkristalle nur eingeschränkt gültig. Bei Konzentrationen, die innerhalb der sog. Mischungslücke liegen, kommt es zur Ausbildung zweier Phasen, die oberhalb und unterhalb der angestrebten Konzentration am Rand der stabilen Phase liegen [11]. Ein weiterer Unterschied zu den anderen III-V-Halbleitern ist, dass die Nitride unter Normalbedingungen in hexagonaler Struktur vorliegen, da dies die thermodynamisch stabilste Form ist. Unter bestimmten Bedingungen entstehen jedoch auch andere Kristallstrukturen. So kristallisieren sie unter hohem Druck in der Kochsalzstruktur und auf kubischen Substraten wachsen sie in einer metastabilen Zinkblende-Struktur auf. Diese Formen sind jedoch für diese Arbeit von

untergeordnetem Interesse, so dass im Folgenden nur auf die hexagonale Wurtzit-Struktur mit der Raumgruppe $P6_3mc$, (Raumgruppen-Nr. 186) nach Hermann-Mauguin-Symbolik, eingegangen werden soll. Eine Einheitszelle für AlN ist in der Abbildung 1.3 Wurtzit Einheitszelle am Beispiel von AlN.

figure.caption.5 zu sehen und wird durch zwei Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ($\angle = 120^\circ$) in der Basalebene und einem dazu orthogonalen Vektor \mathbf{c} aufgespannt. Die Atome einer Sorte liegen dabei schichtweise in der Struktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung hcp (engl. hexagonal closed packing) zueinander. Jedes Atom ist tetraedrisch von vier Atomen der anderen Sorte umgeben, wobei die Bindungslänge im idealen Wurtzitkristall in alle Richtungen gleich ist. Dies gilt jedoch nur für rein kovalente Bindungen, wobei das Verhältnis von a - und c -Gitterkonstante durch $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$ gegeben ist. Eine Abweichung von der idealen Struktur durch zunehmend ionische Bindungen wird durch den Parameter u ausgedrückt, der den Abstand der Stickstoff- und Metall-Lagen entlang der c -Achse bezeichnet. Im idealen Wurtzitkristall beträgt $u = 3/8 = 0,375$ der c -Gitterkonstante, so dass der Abstand durch $u \cdot c$ berechnet werden kann. Für die Nitride weichen die Abstände hiervon ab und werden durch die in Tabelle 1.3 Ausgewählte Materialkonstanten der Gruppe-III-Nitride bei Raumtemperatur table.caption.9 gegebenen Werte charakterisiert.

Fasst man die senkrecht verbundenen Atome zu einer Lage zusammen, bilden sich Schichten A und B, die ebenfalls die hcp-Packung besitzen und in alternierender Weise den Kristall bilden. Wie man in Abbildung 1.3 Wurtzit Einheitszelle am Beispiel von AlN.

figure.caption.5 erkennen kann, besitzt die Einheitszelle eine dreifache Rotationssymmetrie parallel zur c -Achse, jedoch keine orthogonal dazu. Folglich ist es relevant, welche der hexagonalen Seiten des Kristalls betrachtet wird. Da die freien Bindungen entweder vom Stickstoff oder dem Metall ausgehen, unterscheiden sich die Seiten bezüglich ihrer elektronischen und chemischen Eigenschaften. Es gilt daher die Konvention, dass Material, bei dem die senkrechten Bindungen vom Metallatom zum Stickstoff verlaufen, als Metall-polar bezeichnet wird und im umgekehrten Fall als Stickstoff- oder N-polar. Die Metall-polare Richtung wird weiterhin als $[0001]$ und die N-polare Richtung als $[000\bar{1}]$ bezeichnet. Welche Orientierung sich ausbildet, ist in der Regel von der verwendeten Wachstumsmethode und dem Substrat abhängig. Durch MOVPE hergestellte Proben sind meist Metall-polar und durch MBE hergestellte Proben meist N-polar, wobei die Polarität auch durch z.B. Nitridation beeinflusst werden kann [12]. Weiterhin wird die Polarität beim Überwachsen in der Regel beibehalten, was zur Ausbildung von Inversionsdomänen führen kann, wenn zu Beginn des Wachstums Bereiche verschiedener Polarität entstehen.

Auf Grund der Abweichung von der idealen Wurtzitstruktur besitzen die Nitride ein piezoelektrisches Moment und eine spontane Polarisierung, die für Volumenmaterial durch Oberflächenladungen ausgeglichen wird. Beim epitaktischen Wachstum von Heterostrukturen führt das piezoelektrische Moment jedoch zu Problemen, da es durch meistens auftretende Verspannungen zur Ausbildung von Raumladungszonen und damit zu einem induzierten elektrischen Feld kommt. In einem Quantenfilm führt dies dazu, dass das Leitungsband-Minimum und das Valenzband-Maximum nicht mehr übereinander liegen (Abbildung 1.4 Bandverlauf eines Quantenfilms figure.caption.6). Dieser im englischen als „Quantum confined Stark Effect“ bezeichneter Prozess führt dann zu einer verringerten

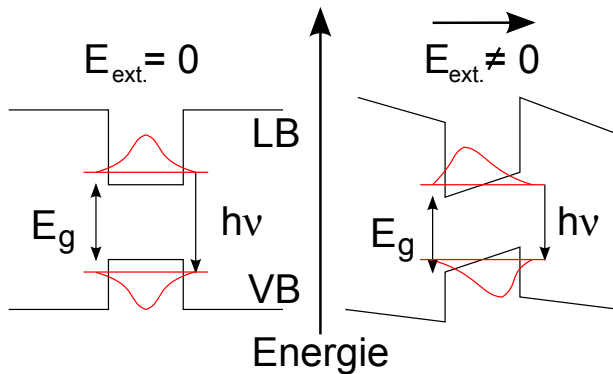


Abb. 1.4: Schematischer Verlauf des Leitungsbandes (LB) und Valenzbandes (VB) im Bereich eines Quantenfilms. Elektronen und Löcher sind im Bereich des Potentialtopfes lokalisiert (schematische Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$ in rot). Durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes ($E_{ext.}$) oder durch piezoelektrische Felder kommt es zur Verbiegung der Bänder. Dies führt zu einer lokalen Trennung der Ladungsträger und somit zu einem geringeren Überlapp der Wellenfunktionen, was eine geringere Rekombinationswahrscheinlichkeit bedeutet. Weiterhin reduziert sich der effektive Abstand der Niveaus.

Übergangswahrscheinlichkeit, also auch einer geringeren Effizienz eines Bauelements. Für elektronische Bauelemente kann dieser Effekt jedoch ausgenutzt werden, um ein zweidimensionales Elektronengas zu erzeugen, das für die Herstellung von HEMTs (engl. high electron mobility transistor) oder Open-Gate-Transistoren benötigt wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften können weiterhin ausgenutzt werden, um akustische Oberflächenwellen zu erzeugen, die in SAW-Bauelementen (engl. surface acoustic wave) z.B. zur Frequenzfilterung oder als Sensor verwendet werden.

Um die verspannungsbedingte Polarisation zu umgehen, ist es möglich, Bauteile auf unpolaren oder semipolaren Substraten herzustellen. Übliche Flächen sind die a-Fläche und die m-Fläche, die in Abbildung 1.5 dargestellt sind. Da diese Flächen Atome beider Sorten enthalten, ist die spontane Polarisation und auch das verspannungsbedingte piezoelektrische Feld eingeschränkt.

Weitere besondere Eigenschaften der Nitride sind die hohe chemische Stabilität und die hohe thermische Leitfähigkeit. Diese Eigenschaften ermöglichen einen Einsatz für Sensoren in chemisch aggressiven Umgebungen und die Herstellung von Bauelementen der Hochleistungselektronik.

1.3 Gitterfehler

Abgesehen von der endlichen Ausdehnung, weichen reale Kristalle durch weitere Verletzungen der Symmetrie vom Modell des idealen Kristalls ab. Diese Abweichungen werden als Gitterfehler bezeichnet und sollen im Folgenden vorgestellt werden. Die Auswirkungen bzw. die Möglichkeiten zum Nachweis der Gitterfehler werden hingegen in den entsprechenden Kapiteln der Analysemethoden dargestellt. Die einfachste Verletzung der Symmetrie ist das Fehlen eines Atoms an einem Gitterplatz oder die Ersetzung durch ein Fremdatom.

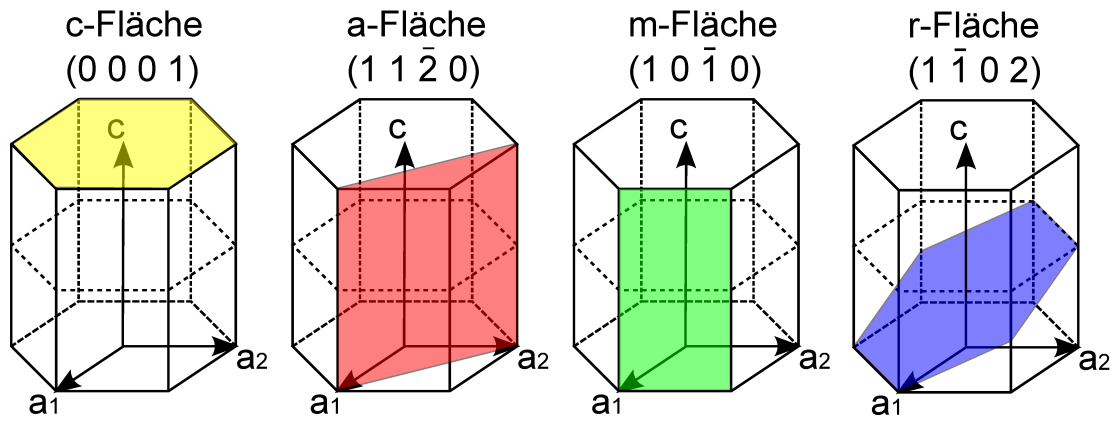


Abb. 1.5: Spezielle Netzebenen im hexagonalen Kristallsystem. a) Polare c -Fläche, b) unpolare a -Fläche, c) unpolare m -Fläche und d) semipolare r -Fläche.

Parameter	Wert	Quelle
a -Gitterkonstante (Å)	3,11 - 3,112	[13, 14]
c -Gitterkonstante (Å)	4,97 - 4,982	[13, 14]
Bandlücke (eV)	6,2	
Thermische Ausdehnung (linear)		[15]
α_c (1/K)	$5,8 \cdot 10^{-6}$	
α_a (1/K)	$7,1 \cdot 10^{-6}$	
Thermische Leitfähigkeit (W/cmK)	2,85	[16]
Schmelzpunkt (K)		[14]
bei 500 atm. N	3023	
Sublimation (K)	ab 2000	
spontane Polarisierung (C/m ²)	0,0081	[17]
piezoelektrische Konstante (C/m ²)		[18]
e_{15}	-0,48	
e_{31}	-0,58	
e_{33}	1,55	
Vicksche Härte (GPa)	17,7	[19]
Schallgeschwindigkeit (m/s)		[20]
(100) $V_{\text{longitudinal}}$	$11,27 \cdot 10^3$	
(100) $V_{\text{transversal}}$	$6,22 \cdot 10^3$	

Tab. 1.2: Ausgewählte Materialkonstanten von Aluminiumnitrid bei Raumtemperatur.

Material	Gitterkonstante		u	Bandlücke (eV)	Quellen
	a (Å)	c (Å)			
AlN	3,11 - 3,112	4,97 - 4,982	0,382	6,2	[13, 14, 21]
GaN	3,18 - 3,2	5,16 - 5,216	0,376	3,41 - 3,48	[17, 21–23]
InN	3,54 - 3,6	5,72 - 5,74	0,379	0,7 - 0,8	[17, 23–26]

Tab. 1.3: Ausgewählte Materialkonstanten der Gruppe-III-Nitride bei Raumtemperatur.

Diese als Defekt erster Ordnung oder Punktdefekte bezeichnete Störung ist zwar lokal recht eingeschränkt, kann aber einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Kristalls haben. In ionischen Kristallen kann es zur Ausbildung von sog. Farbzentren kommen, wie zum Beispiel durch Cr-Ionen im Rubin, die dem an sich farblosen Korund die typische rote Farbe verleihen. Im Bereich der Halbleiterepitaxie wird durch gezielte Einbringung von Fremdatomen, der Dotierung, die Leitfähigkeit des Halbleitermaterials beeinflusst. Mit der Dotierung geht jedoch in der Regel eine lokale Verspannung auf Grund der anderen Bindungslängen einher, die zur Ausbildung weiterer Defekte führt und somit die Kristallqualität mindert. Die Dotierung ist daher unter anderem durch eine Abnahme der Kristallqualität limitiert.

Eine weitere Klasse von Defekten sind die Faden-Versetzungen oder Defekte zweiter Ordnung. In Abbildung 1.6 Skizze Gitterfehlerfigure.captio.10 sind die beiden möglichen Reinformen dargestellt. Eine Stufenversetzung entsteht, wenn in einem begrenzten Bereich eine zusätzliche Netzebene eingefügt wird. Schraubenversetzungen entstehen dadurch, dass ein Teil des Kristalls um eine Gitterkonstante verschoben wird, ohne dass die Gitterebenen vollständig aufgebrochen werden. Zur Beschreibung der Versetzungen wird der sogenannte Burgers-Vektor verwendet, der deren Größe und Richtung angibt. Zu konstruieren ist dieser durch die Überlegung, dass man in einem perfekten Kristall einen geschlossenen Pfad aus Schritten entlang der Einheitsvektoren definiert. Führt man nun dieselben Schritte in einem Bereich aus, der eine Versetzung enthält, wird man folglich nicht wieder am Ausgangspunkt ankommen. Der Burgers-Vektor stellt nun den fehlenden Schritt dar und hat für Versetzungen entlang der [0001] Richtung im hexagonalen Kristallsystem folgende Beträge:

$$\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle \quad \text{für Stufenversetzungen,} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle \quad \text{für Schraubenversetzungen} \quad (1.8)$$

und

$$\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle \quad \text{für gemischte Versetzungen.} \quad (1.9)$$

Dabei ist zu beachten, dass die gemischten Versetzungen in einem Nitrid-Kristall dominieren und meist weniger als 2% reine Schraubenversetzungen auftreten [27, 28].

Oft treten Versetzungen gebündelt an sog. Kleinwinkel-Korngrenzen auf, die durch das Mosaik-Block-Modell zu motivieren sind, das 1914 von Darwin vorgestellt wurde [29]. Dies nimmt an, dass die Schicht aus einzelnen Kristalliten oder Körnern aufgebaut ist, die für

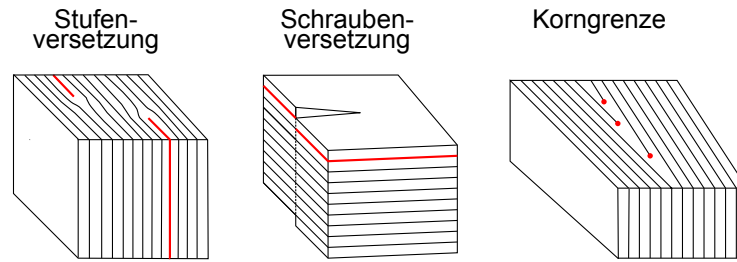


Abb. 1.6: Gitterfehler zweiter Ordnung: Stufenversetzung durch Einfügen einer zusätzlichen Netzebene. Schraubenversetzung durch Verschieben eines Bereichs um eine Gitterkonstante. Korngrenze bzw. Reihe von Stufenversetzungen zwischen Kristalliten mit leicht unterschiedlicher Orientierung.

sich perfekte Kristalle darstellen. Die Kristallite sind jedoch gegeneinander verdreht und verkippt, so dass an den Grenzen die Struktur des Kristalls gestört ist und sich somit Versetzungen entlang der Grenze bilden (Abbildung 1.6). Diese ausgedehnte Form der Störung wird dann als Defekt dritter Ordnung bezeichnet. Weitere Defekte dieser Klasse sind Stapelfehler und die bereits erwähnten Inversionsdomänen. Stapelfehler treten auf, wenn z.B. die Reihenfolge von Schichten A, B, C, in einem kubischen flächenzentrierten Kristall gestört ist. Es ergäbe sich somit folgendes Bild: ABC ABC ABC ABA CBA CBA.

Inversionsdomänen bezeichnen Bereiche, in denen die Polarität des Kristall umgekehrt zu der des umgebenden Materials ist. Diese entstehen entweder durch Nukleationsfehler oder Metall-Metall- bzw. N-N-Bindungen, welche jedoch energetisch ungünstig sind. Ein weiterer Auslöser für Inversionsdomänen kann auch die Dotierung mit Mg sein [30, 31]. Tritt eine solche Störung in einem polaren Kristall auf, ändert sich folglich die Polarität des Materials. Bei den Nitriden findet dies meist lokal statt, so dass sich Zonen mit umgekehrter Polarität, die sog. Inversionsdomänen bilden. Da die Wachstumsrate von der Polarität abhängt, kann diese Störung auch einen Einfluss auf die Morphologie des Kristalls haben [32] und somit in REM-Aufnahmen sichtbar sein.

Eine starke Quelle für Versetzungen sind weiterhin Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien, die in der Regel unterschiedliche Gitterkonstanten besitzen. Zur Beschreibung des Unterschiedes wird die Gitterfehlانpassung f angegeben, die nach

$$f = \frac{a_L - a_S}{a_S} \quad (1.10)$$

definiert ist, wobei a_L die Gitterkonstante der Schicht in der Wachstumsebene und a_S die Gitterkonstante des Substrats bzw. der unteren Schicht angibt. Die Auswirkungen auf eine epitaktische Schicht sind in Abbildung 1.7 dargestellt. Wenn der Unterschied der Gitterkonstanten nicht zu groß ist, kommt es bis zu einer gewissen Schichtdicke zu einer Verformung der Einheitszelle. Das Volumen der Einheitszelle bleibt dabei konstant, so dass sich ebenfalls die c -Gitterkonstante ändert. Man spricht in diesem Fall von einer vollverspannten Schicht. Mit zunehmender Schichtdicke wächst die Energie, die nötig ist, die Verspannung aufrecht zu erhalten, so dass es ab einer

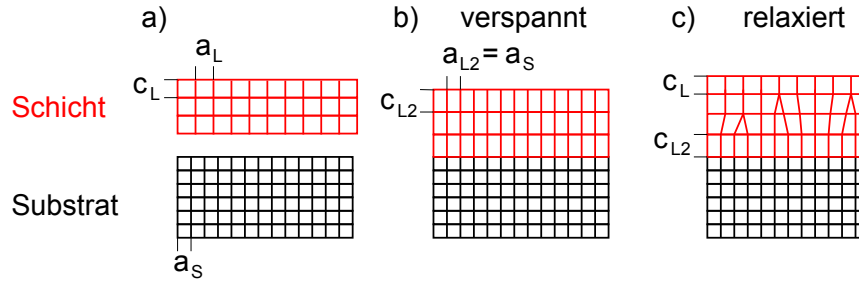


Abb. 1.7: Gitterfehlanpassung für eine epitaktische Schicht mit größerer Gitterkonstante als das Substrat. b) Schicht ist voll verspannt, a - und c -Gitterkonstante sind verändert, so dass Volumen der Einheitszelle konstant ist. c) Verspannungsenergie wird durch den Einbau von Versetzungen abgebaut, bis die Schicht wieder die ursprüngliche Gitterkonstante besitzt.

gewissen Dicke energetisch günstiger ist, durch den Einbau von Stufenversetzungen zur ursprünglichen Gitterkonstante zurückzukehren. Eine solche Schicht wird dann als voll relaxiert bezeichnet, wobei natürlich auch Verspannungsgrade dazwischen möglich sind.

Da Gruppe-III-Nitride meist auf Fremdsubstraten hergestellt werden, liegt eine spezielle Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht. Betrachtet man das Wachstum auf c -orientiertem Saphir, so stellt man fest, dass sich die Gitterkonstanten sehr stark unterscheiden ($a_{\text{Sap}} = 4,76 \text{ \AA}$, $a_{\text{AlN}} = 3,11 \text{ \AA}$), was einer Gitterfehlanpassung von $-0,35$ entspricht. Die Schichten stünden somit unter einer extremen Zugspannung, die auch als tensile Verspannung bezeichnet wird. Allerdings wachsen die Nitride nicht in der gleichen Orientierung wie das Substrat, sondern um 30° verdreht dazu auf [33]. Eine entsprechende Skizze ist in Abbildung 1.8 Skizze Atomposition Saphir / AlN zu sehen. Der Saphir hat daher nur noch eine effektive Gitterkonstante von $a_{\text{Sap}}/\sqrt{3} = 2,75 \text{ \AA}$, woraus sich eine Gitterfehlanpassung von $0,13$ ergibt, so dass AlN-Schichten unter Druckspannung oder auch kompressiv verspannt aufwachsen. Auf Grund der starken Gitterfehlanpassung ist jedoch damit zu rechnen, dass es schon bei sehr geringen Schichtdicken durch den Einbau von Versetzungen zu einer Relaxation kommt.

Eine weitere Ursache für Verspannungen ist ein Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Dieser bewirkt, dass sich bei der Abkühlung von der Wachstums- auf Raumtemperatur Spannungen in der Schicht bilden. Als Folge hiervon kann es zu einer Krümmung der gesamten Probe und zur Ausbildung von makroskopischen Rissen in der Schicht kommen. Die Risse liegen meist entlang der niedrig indizierten Kristallebenen, da diese die geringste Anzahl von Atomen pro Fläche enthalten und daher benachbarte Atomlagen weniger stark aneinander gebunden sind.

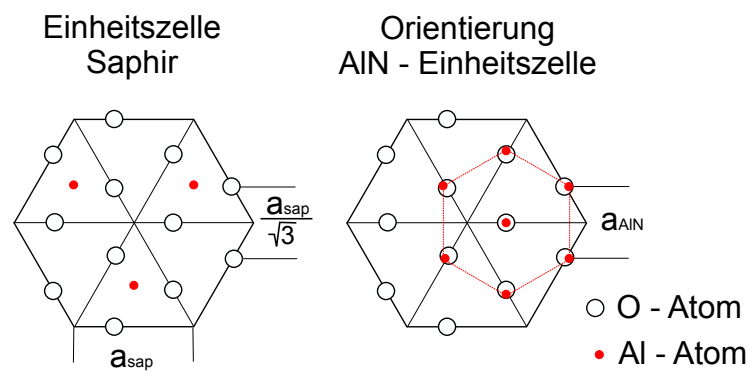


Abb. 1.8: Links: c -Fläche der trigonalen Saphir-Einheitszelle. Position der Sauerstoff-Atome durch offene Kreise und Position der Al-Atome durch Punkte dargestellt. Rechts: Orientierung der AlN-Einheitszelle und Position der Al-Atome. Die Einheitszelle ist zum Saphir um 30° verdreht.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Methoden vorgestellt werden, die zur Herstellung und Untersuchung der Proben verwendet wurden. Dabei werden neben zwei Varianten der Metallorganischen Gasphasen Epitaxie auch weitere epitaktische Methoden vorgestellt, die jedoch nicht in dieser Arbeit zur Anwendung kamen. Neben den zumeist oberflächensensitiven Verfahren zur Analyse wurde insbesondere die hochauflösende Röntgendiffraktometrie verwendet, weshalb diese in einem separaten Kapitel beschrieben wird.

2.1 Wachstumsmethoden der Halbleiterphysik

Die Herstellung von Halbleitermaterialien ist grundsätzlich durch zwei Methoden möglich. Zum einen durch Kristallisation aus der Schmelze und zum anderen durch eine Abscheidung aus der Gasphase. Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die gängigen Wachstumsmethoden gegeben und dann in einem separaten Kapitel die Metallorganische Gasphasenepitaxie vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

2.1.1 Allgemeine Wachstumsmethoden

Das fundamentalste Verfahren zur Herstellung einkristalliner Halbleitermaterialien ist das Ziehen aus der Schmelze [34], welches insbesondere zur Herstellung elementarer Halbleiter wie Silizium, aber auch von Verbindungshalbleitern wie Saphir eingesetzt wird. Beim so genannten „Czochralski Verfahren“ wird das Halbleitermaterial in einem Tiegel exakt auf die Schmelztemperatur erhitzt und dann ein zuvor hergestellter Wirtskristall desselben Materials in die Schmelze getaucht und langsam nach oben gezogen, wobei Schmelze und Wirtskristall gegeneinander rotieren. An der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze kommt es zu einer Abkühlung, wodurch sich Material abscheidet und gleichzeitig die kristalline Ordnung des Wirtskristalls einnimmt. Neben der exakten Kontrolle der Temperatur ist die Geschwindigkeit, mit der der Kristall aus der Schmelze gezogen wird, von entscheidender Bedeutung für die Qualität und den Durchmesser des Kristalls, der meist als „Ingot“ bezeichnet wird. Durch ein nachfolgendes, zonenweises Aufschmelzen wird die

Qualität weiter erhöht und es werden Fremdatome aus dem Material entfernt. Es ist dabei möglich, nahezu perfekte Kristalle von mehr als 12" also 300 mm und 2 m Länge herzustellen, die als Wafer in der Chipindustrie Verwendung finden [35].

Ein ähnliches Verfahren, mit dem auch Halbleiterschichtstapel z.B. auf GaAs Basis hergestellt werden können, ist die Flüssig-Phasen-Epitaxie. Dabei wird das Substrat in einem Schlitten unter ein Reservoir des geschmolzenen, abzuscheidenden Materials gebracht, welches sich dann auf Grund einer geringeren Temperatur an der Grenzfläche abscheidet. Ebenfalls möglich ist, dass sich das abzuscheidende Material in einer gesättigten Lösung in einer Schmelze befindet und sich auf Grund der Löslichkeitsenthalpie an der Grenzfläche anlagert [36].

Eine alternative Methode zur Herstellung von Halbleitern ist die Abscheidung aus der Gasphase bzw. durch Sublimation. Diese wird in der Regel angewendet, wenn Heterostrukturen, also Stapel von verschiedenen Materialien, hergestellt werden sollen oder wenn es nicht möglich ist, das Material aus einer Schmelze herzustellen. Dies ist unter anderem bei den Gruppe-III-Nitriden der Fall, da die Partialdrücke der Komponenten zu unterschiedlich sind und das Material unter Standard-Bedingungen direkt sublimiert.

Das fundamentalste Verfahren dieser Gruppe ist die Molekularstrahlepitaxie (MBE: engl. molecular beam epitaxy), welche im Ultrahoch-Vakuum stattfindet und daher nur bedingt als Verfahren in der Gasphase bezeichnet werden kann [37]. Die Ausgangsstoffe liegen hierbei in atomarer Reinform in beheizten Tiegeln vor, aus denen sie auf Grund der langen freien Weglänge im Vakuum als Strahl von Atomen auf das Substrat treffen, das je nach Prozess auf Temperaturen von 200 - 800 °C geheizt wird. Gase, wie z.B. Stickstoff, werden in Plasmazellen ionisiert und stehen somit ebenfalls als reaktive Atome zur Verfügung. Die Molekularstrahlepitaxie bietet die Möglichkeit, sehr abrupte Änderungen in der Schichtkomposition vorzunehmen und dabei ebenfalls die Schichtdicke sehr genau zu kontrollieren. Allerdings ist die Wachstumsrate recht gering und auch die Skalierbarkeit bezüglich Substratgröße und paralleler Verarbeitung mehrerer Wafer ist eingeschränkt, so dass diese Methode primär im Forschungsbereich eingesetzt wird.

Ein weitere Methode, die eine sehr genaue Kontrolle der Schichtdicke zulässt, ist die Atomlagenepitaxie ALE (atomic layer epitaxy) oder auch ALCVD (atomic layer chemical vapor phase deposition) [38]. An einem beheizten Substrat werden abwechselnd die Ausgangsstoffe wie z.B. Metallorganika und durch ein Plasma aktivierter Ammoniak angeboten. Die Oberfläche wird dann vollständig durch das Metall bzw. den Stickstoff belegt, so dass sich Lage für Lage das Material abscheidet. Da ein Wachstumszyklus in der Regel einige Sekunden dauert, ist die Wachstumsrate allerdings sehr gering. Dafür lassen sich jedoch viele verschiedene Materialien wie Oxide, Nitride und Sulfide auf diese Weise abscheiden.

Durch besonders hohe Wachstumsraten (50 - 150 $\mu\text{m}/\text{h}$) zeichnet sich die Hydrid Gasphasen Epitaxie (HVPE) aus, so dass dieses Verfahren z.B. zur Herstellung dicker GaN-Schichten

oder reiner GaN-Wafer eingesetzt wird. Aus Chlorwasserstoff und reinem Gallium wird Galliumchlorid erzeugt, das sich mit Ammoniak an der heißen Substratoberfläche zu GaN verbindet. Die Qualität der Schichten ist jedoch im Vergleich mit aus der Schmelze gezogenen Kristallen deutlich geringer, da meist mit Fremdsubstraten wie Saphir oder Siliziumcarbid gearbeitet wird. Weiterhin ist auch die Herstellung von Heterostrukturen schwierig, da ein Wechsel der Ausgangsmaterialien äußerst schwierig ist.

Eine weitere Methode zur Herstellung reiner GaN Substrate ist das ammonothermale Wachstum. Dabei befindet sich polykristallines GaN zusammen mit Ammoniak und weiteren Zuschlägen bei mehreren tausend bar Druck in einem geschlossenen Reaktor bei Temperaturen zwischen 400-500 °C. Während des mehrere Wochen andauernden Wachstums löst sich GaN im Ammoniak und scheidet sich auf Grund geringerer Löslichkeit bei höheren Temperaturen an einem Saat-Kristall ab. Auf diese Weise lassen sich GaN-Kristalle von sehr hoher Qualität und einer Größe von bisher 1" herstellen, die große Durchbrüche auf dem Gebiet der Nitrid-basierten Optoelektronik und Hochleistungselektronik versprechen [39].

Als letzte Methode sei in diesem Abschnitt noch auf die so genannte Sputtertechnik verwiesen, mit der neben Isolatoren auch Halbleiter abgeschieden werden können, wobei die Schichten aber in der Regel amorph sind. Von einem Reservoir des abzuschiedenden Materials wird mit Hilfe eines Plasmas Material abgetragen, das sich dann auf dem Substrat ablagert. Diese Technik wird im Bereich der Optoelektronik insbesondere zur Herstellung von dielektrischen Spiegeln verwendet.

2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die Metallorganische Gasphasenepitaxie oder kurz MOVPE, nach der englischen Bezeichnung metalorganic vapor phase epitaxy, beruht auf der thermischen Zersetzung von gasförmigen Ausgangsstoffen oder (engl. precursor) an der Oberfläche eines Substrats und der darauf folgenden Abscheidung. Weitere Bezeichnungen für diese Technik sind MOCVD oder MOCVPE (engl. metalorganic chemical vapor phase deposition bzw. epitaxy).

Zum ersten Mal wurde diese Technik von Manasevit et al. um 1969 zur Herstellung von AlN und GaN [40] angewendet und bis heute deutlich weiterentwickelt. Ausführliche Informationen zur Theorie und der Technik sind zum Beispiel im Buch „Organometallic Vapor-Phase Epitaxy“ von G.B. Stringfellow zu finden [41]. Generell unterscheidet man zwischen horizontalen und vertikalen MOVPE-Reaktoren, je nachdem ob die Prozessgase von der Seite oder von oben auf die Probe strömen. Erstere sind auf Grund des einfacheren Aufbaus besonders als Forschungsreaktoren geeignet, wobei die abgeschiedenen Schichten jedoch oft inhomogen sind. Die vertikalen Reaktoren, insbesondere mit Duschkopf (engl. showerhead), sind hingegen technisch aufwändiger, liefern jedoch im Vergleich homogenere Schichten, so dass diese in der industriellen Fertigung eine größere Anwendung finden.

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Reaktor handelt es sich ebenfalls um einen vertikalen Reaktor mit Duschkopf, wie er in Abbildung 2.2 MOVPE Anlage und als Einset-

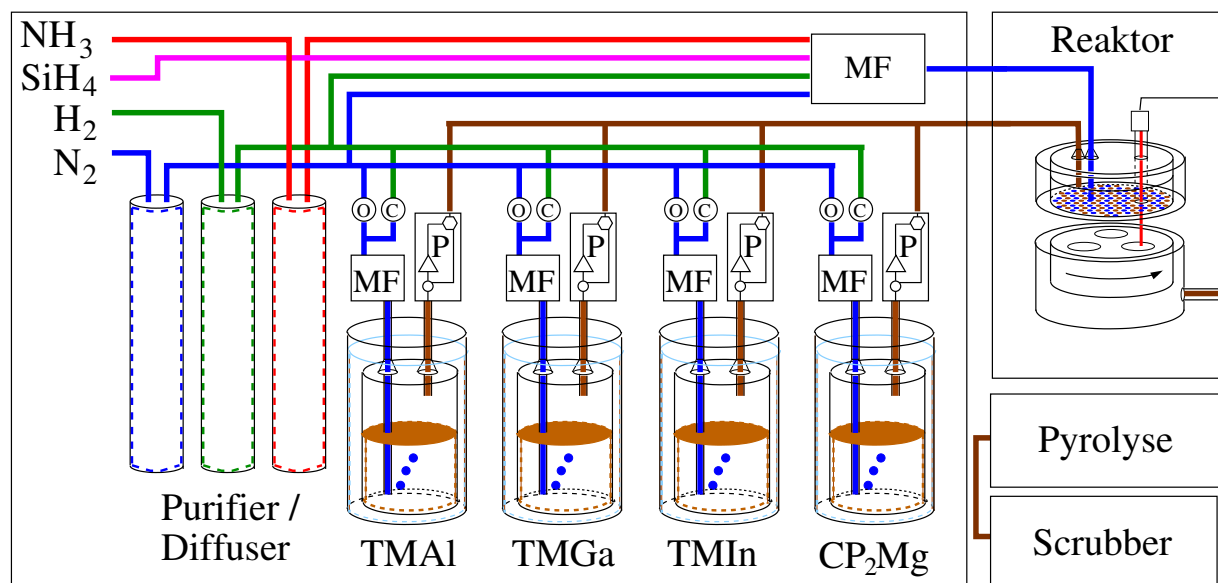


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des Zuleitungssystems für Reagenzien der verwendeten MOVPE. Nicht dargestellt ist das System der Abgaslinien.

zung Reaktor in geöffnetem Zustand. figure.caption.14 zu sehen ist. Anhand der Skizze 2.1 Schematischer Aufbau des Zuleitungssystems für Reagenzien der verwendeten MOVPE. Nicht dargestellt ist das System der Abgaslinien. figure.caption.13 soll im Folgenden die Funktionsweise der MOVPE erläutert werden. Dabei wird speziell auf die Herstellung Nitrid-basierter Materialien eingegangen, da Besonderheiten, die bei der Herstellung anderer Materialien auftreten, für diese Arbeit von untergeordnetem Interesse sind.

Die Ausgangsstoffe oder Reagenzien liegen in Form von metallorganischen Verbindungen vor, bei denen ein Metallatom an einfache, organische Gruppen wie Methyl, Ethyl etc. gebunden sind. Ein Beispiel hierfür ist Trimethylaluminium (TMAI), bei dem drei Methylgruppen an ein Aluminiumatom gebunden sind. Diese Metallorganika liegen als Flüssigkeit oder als Pulver vor und befinden sich in sogenannten Bubbler. Um die Metallorganika dem Reaktor zuzuführen, wird ein Trägergas, meist Wasserstoff oder Stickstoff, durch die Bubbler geleitet. In diesen löst sich abhängig von Temperatur, Druck und Durchflussgeschwindigkeit eine bestimmte Menge des jeweiligen Metallorganikums. Andere Ausgangsstoffe, wie z.B. Ammoniak (NH_3) als Stickstofflieferant, können direkt als Gas angeboten werden. Um hohe Kristallqualitäten zu erreichen, ist es wichtig, dass die Ausgangsstoffe frei von Verunreinigungen sind. Reste von Wasser werden daher in vorgeschalteten Filtern, den Purifiern bzw. Diffusern aus den Gasen gefiltert.

Gesteuert durch Massenfluss- (MFC) und Druckregler (PC) werden die Ausgangsstoffe in den Reaktor geleitet, wobei die Metallorganika und der Ammoniak durch separate Düsen des Duschkopfes einströmen. Auf diese Weise mischen sich die Ausgangsstoffe erst kurz oberhalb des Probenhalters, wodurch Reaktionen in der Gasphase vermieden wer-



Abb. 2.2: MOVPE Anlage und als Einsetzung Reaktor in geöffnetem Zustand.

den, die sonst durch Partikelbildung die Kristallqualität und die Prozesseffektivität verringern. Neben dem in der Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau des Zuleitungssystems für Reagenzien der verwendeten MOVPE. Nicht dargestellt ist das System der Abgaslinien. figure.caption.13 dargestellten Gasleitungssystem ist in der Regel noch ein zusätzliches Trägergassystem vorhanden, das sogenannte „Makeup System“ (MK Fluss). Dies dient dazu, den Gasfluss in den Reaktor konstant zu halten, wenn der Fluss der Ausgangsstoffe verändert wird. Dazu wird automatisch beim Umschalten des Flusses zwischen Reaktor und Abgaslinie ein entsprechend großer Fluss H_2 oder N_2 in den Reaktor eingeleitet. In dem hier verwendeten System reagiert das Makeup System jedoch nur auf Änderungen im Fluss der Metallorganika, da der NH_3 Fluss für gewöhnlich dauerhaft aufrecht gehalten wird, viel höher ist und normalerweise vor dem Umschalten reduziert wird.

Die Abscheidung der Schichten erfolgt auf einem Substrat, welches sich auf einem Probenhalter (engl. Susceptor) befindet und von unten beheizt wird. Um sowohl einen homogenen Gasfluss als auch eine homogene Temperatur zu gewährleisten, rotiert der Probenhalter mit meistens 100 U/min, wobei die Geschwindigkeit für bestimmte Anwendungen variiert wird. Am Probenhalter und an der Probe zersetzen sich thermisch bedingt die Ausgangsstoffe und bilden z.B. aus TMAI und NH_3 das Halbleitermaterial Aluminiumnitrid (AlN). Dabei beeinflussen neben der Wahl des Substrats die Temperatur, der Druck, die Atmosphäre und die Flüsse der Reagenzien die Qualität des abgeschiedenen Materials. Überschüssige Reagenzien und Reststoffe werden nach unten abgesaugt und in einem Pyrolyseofen ver-

brannt. Überschüssiges Ammoniak wird weiterhin in einem Säurewäscher (engl. Scrubber) mit Schwefelsäure zu einem Salz gebunden.

Zur Überwachung des Wachstums werden optische Verfahren eingesetzt, da elektronenstrahlbasierte Verfahren wie RHEED (engl. reflecting high energy electron diffraction) auf Grund der dichten Atmosphäre nicht funktionieren. Im hier verwendeten Reaktor stehen drei optische Zugänge zur Verfügung, von denen jedoch nur einer für Reflektometrie Messungen mit einem 670 nm Laser oder einem Weißlicht-Reflektometer genutzt werden. Ein weiteres zunehmend eingesetztes Verfahren ist eine Laser-basierte Messung der Probenkrümmung, die insbesondere beim Wachstum auf großen Substraten erforderlich ist.

Der Temperaturbereich für MOVPE-Prozesse liegt zwischen 400 °C und 1400 °C, wobei die verwendete Temperatur von dem herzustellenden Material und der angestrebten Morphologie abhängt. Die untere Grenze wird durch die zur Dissoziation der Reagenzien benötigten Energie bestimmt, wobei die Metallorganika in der Regel schon bei 300 °C vollständig dissoziieren. Ammoniak dissoziiert hingegen erst ab 500 °C in geringem Maße und ab 1000 °C zu mehr als 50 %; bei 1200 °C ist dann jedoch mit einer vollständigen Dissoziation zu rechnen [42]. Generell ist bei einer erhöhten Temperatur eine Verbesserung der Kristallqualität zu erwarten, da sich die Mobilität der Atome und Addukte¹ auf der Oberfläche erhöht. Die obere Begrenzung der Temperatur ist dadurch gegeben, dass sich die Halbleitermaterialien thermisch zersetzen. In einem gewissen Rahmen lässt sich dies durch eine Erhöhung des Reaktordrucks und der Konzentration der Ausgangsstoffe ausgleichen, aber insbesondere Indiumnitrid (InN) ist nur bis zu Temperaturen von ca. 500 °C stabil. AlN hingegen zeigt selbst bei 1200 °C keine Dekomposition, benötigt aber auch beim Wachstum hohe Temperaturen für eine gute Kristallqualität. Die Herstellung von Aluminium-Indiumnitrid (AlInN) bringt somit besondere Herausforderungen mit sich, da die optimalen Abscheidebedingungen für beide Materialien sehr unterschiedlich sind.

Die Beheizung in dem hier betrachteten System erfolgt durch eine resistive Heizung, die sich unterhalb des Suszeptors befindet. Sie besteht aus drei ringförmig angeordneten Zonen, deren Leistung einzeln angepasst werden kann. Die Temperatur des Suszeptors wird jedoch nur durch einen Temperaturfühler bestimmt, der sich mittig an der Unterseite befindet. Um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten, muss daher im Vorfeld die Leistung jeder Zone für alle benötigten Temperaturen und Zusammensetzungen der Atmosphäre angepasst werden. Dazu wird durch pyrometrische Messungen an drei Stellen der Oberseite des Suszeptors ein Temperaturprofil aufgenommen und dieses durch anpassen der Gesamtleistung und der Einzelleistungen möglichst homogen eingestellt. Während des Wachstums muss dann darauf vertraut werden, dass sich das Profil und die Temperatur nicht verändert.

Ein weiterer zentraler Parameter ist die Menge der angebotenen Reagenzien, welche über den molaren Fluss F_{mol} (mol/s) bestimmt wird. Für die Metallorganika berechnet sich dieser nach

$$F_{\text{mol}} = \frac{P_{\text{eq}}}{P - P_{\text{eq}}} \cdot \frac{F}{22,4 \cdot 10^3} \quad (2.1)$$

¹Als Addukte werden zusammengesetzte Moleküle bezeichnet, bei deren Bildung keine weiteren Produkte entstehen.

Dabei bezeichnet P den Druck und F den Fluss des Trärgases durch den Bubbler. Weiterhin bezeichnet P_{eq} den spezifischen Partialdruck des Metallorganikums, der wiederum von dessen Temperatur abhängt. Zusammen mit dem molaren Fluss des Ammoniaks lässt sich das V/III-Verhältnis berechnen, welches angibt, in welchem Verhältnis Atome der fünften Hauptgruppe zu denen der dritten Hauptgruppe angeboten werden. Für die Gruppe-III-Nitride gilt somit:

$$V/III = \frac{F_{\text{mol}}(\text{NH}_3)}{\sum F_{\text{mol}}(\text{MO})} \quad , \quad (2.2)$$

wobei $F_{\text{mol}}(\text{MO})$ den molaren Fluss eines Metallorganikums angibt. Ebenfalls üblich ist es, in umgekehrter Weise das III/V-Verhältnis anzugeben. Es ist jedoch zu beachten, dass das angegebene V/III-Verhältnis eventuell nicht dem tatsächlichen Verhältnis entspricht, da die Reagenzien teilweise nicht vollständig dissoziieren. Im technologischen Bereich ist es wiederum eher üblich, nicht die molaren Flüsse, sondern den Fluss der Gase in sccm (engl. standard cubic centimeter per minute) also Kubikzentimeter eines idealen Gases pro Minute anzugeben.

Als weiterer wichtiger Parameter ist der Druck zu nennen, der nicht nur die oben erwähnte Dekomposition der Halbleitermaterialien beeinflusst, sondern auch die Dichte der Atmosphäre und damit die Bildung von Zwischenprodukten der Reagenzien mit bestimmt [43]. In einer weniger dichten Atmosphäre ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer, so dass Stoßwahrscheinlichkeit und damit die Bildung von Zwischenprodukten verringert ist, was im Weiteren zu einer verminderten Bildung von AlN-Partikeln führt.

Einen weiteren Einfluss auf das Wachstum hat die Wahl des Trärgases. Zum einen besitzt Stickstoff im Vergleich zu Wasserstoff eine geringere Wärmekapazität, was die zum Erreichen einer bestimmten Temperatur nötige Heizleistung beeinflusst und zum anderen wird die Viskosität der Atmosphäre verändert. Ein erhöhter Anteil an Stickstoff oder NH_3 führt dadurch zur Ausbildung einer dickeren Grenzschicht über dem Suszeptor, durch welche die Edukte und Addukte hindurch diffundieren müssen, um zum Schichtwachstum beizutragen.

2.1.3 Simulation der Wachstumsrate

Das Wachstum kann, wie gerade beschrieben, durch mehrere Parameter begrenzt werden, die jedoch zusammengefasst werden können, so dass nur noch drei limitierende Faktoren übrig bleiben, die in Abbildung 2.3 Skizze der Wachstumsregime des MOVPE-Prozesses. Je nach Temperaturbereich haben verschiedene Parameter einen dominierenden Einfluss auf die Wachstumsrate. figure.caption.15 schematisch dargestellt sind. Im Bereich der kinetischen Limitierung wird die Wachstumsrate durch die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt, die z.B. bei niedrigen Temperaturen auf Grund geringer Dissoziation der Reagenzien eingeschränkt ist. Ebenfalls können langsam ablaufende Vorreaktionen diesen Faktor beeinflussen.

Bei höheren Temperaturen, bei denen die Reagenzien vollständig dissoziieren, ist das Wachstum diffusionsbegrenzt. Der limitierende Faktor ist also die Geschwindigkeit, mit der die

Reagenzien zur Oberfläche gelangen können. Diese wird unter anderem durch den Druck und die Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflusst. Bei deutlich höheren Temperaturen ist das Wachstum dann thermisch begrenzt, da dem Wachstum eine thermische Zersetzung der Schicht gegenüber steht. Diese kann in einem gewissen Maße wieder durch eine Erhöhung des NH_3 Angebots unterdrückt werden, da der Stickstoff-Partialdruck erhöht wird.

Insgesamt ist also davon auszugehen, dass das Wachstum von AlN hauptsächlich diffusionsbegrenzt ist. Bedingt durch die verwendeten Temperaturen kommt es zu keiner thermischen Begrenzung durch Zersetzung und auch eine kinetische Begrenzung, durch z.B. eine unvollständige Dissoziation der Reagenzien, ist auszuschließen. Die Wachstumsrate (GR) ist somit durch die Diffusion der Reagenzien zur Oberfläche der Probe begrenzt. Nach Stringfellow et al. [41, 44] lässt sich der Fluss einer Spezies (J) berechnen als:

$$J = \frac{D(p^* - p^i)}{RT\delta_0} \quad . \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten, p^* den Partialdruck der Spezies in der Atmosphäre bzw. an der Oberfläche p^i . Weiterhin bezeichnet δ_0 die Dicke einer Grenzschicht, die nach den Gesetzen der Hydrodynamik an der Oberfläche der Probe gebildet wird. Als grobe Vereinfachung kann angenommen werden, dass die Grenzschicht dicker wird, je langsamer das Gas über die Oberfläche streicht und je höher die Viskosität des Gases η ist. Es gilt somit

$$\delta_0 \sim \frac{\eta}{v} \quad , \quad (2.4)$$

wobei v die Geschwindigkeit des Trärgases im Reaktor bezeichnet.

Der Diffusionskoeffizient ist von der Temperatur T , dem Druck p und den betrachteten Stoffen abhängig und lässt sich nach der Chapman-Enskog-Theorie [45] berechnen:

$$D = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}}{p \sigma_{(1,2)}^2 \Omega} \quad . \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet $M_{1,2}$ die molare Masse der betrachteten Stoffe, $\sigma_{(1,2)}$ den tabellierten mittleren Kollisionsdurchmesser, Ω den ebenfalls tabellierten Wert des temperaturabhängigen

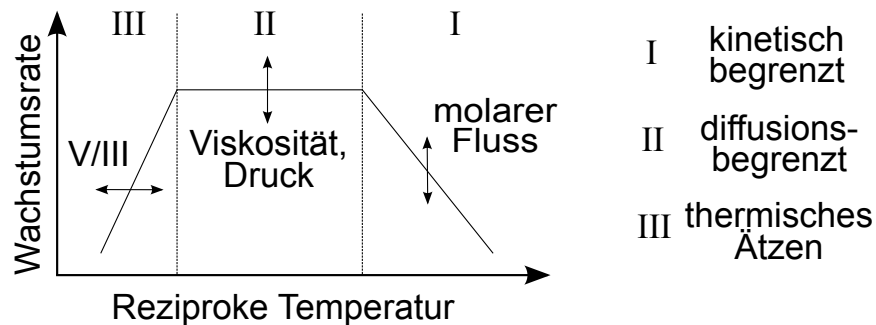


Abb. 2.3: Skizze der Wachstumsregime des MOVPE-Prozesses. Je nach Temperaturbereich haben verschiedene Parameter einen dominierenden Einfluss auf die Wachstumsrate.

Kollisionsintegrals und R die Gaskonstante.

Eine exakte Simulation der Diffusionsprozesse im Reaktor ist somit sehr aufwändig und wäre Gegenstand einer eigenständigen Arbeit. Für eine grobe Abschätzung kann die Gleichung 2.3 Simulation der Wachstumsrate equation.2.1.3 jedoch vereinfacht werden und lediglich der qualitative Einfluss bestimmter Parameter betrachtet werden. Zu Grunde gelegt werden dazu die Daten, die in Tabelle 2.1 Ausgewählte Materialparameter für Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak table.caption.16 dargestellt sind. Insbesondere die Diffusivitäten für TMAI können aber nur schlecht abgeschätzt werden, da sich nach Referenz [43] große Moleküle aus TMAI und NH_3 bilden, für die keine Messdaten existieren. Weiterhin sind nur Werte für 25°C angegeben, so dass die Werte bei Wachstumstemperatur deutlich unterschiedlich sein können, da zumindest Ammoniak vermutlich nicht als ideales Gas behandelt werden darf. Für eine qualitative Betrachtung der Wachstumsprozesse und eine darauf basierende Anpassung der Messwerte stellen die Werte jedoch eine gute Basis dar.

(1 bar, 25°C)	Wasserstoff (H_2)	Stickstoff (N_2)	Ammoniak (NH_3)
Wärmekapazität ($\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$)	14,3	1,0	2,1
dynamische Viskosität η (Ns/m^2)	$8,9\cdot 10^{-6}$	$17,9\cdot 10^{-6}$	$10,0\cdot 10^{-6}$
Diffusionskoeffizient NH_3 (cm^2/s)	0,849	0,241	
Quelle	[45, 46]	[45, 47]	[48]

Tab. 2.1: Ausgewählte Materialparameter für Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak.

Unter der Annahme, dass die Wachstumsrate proportional zur Diffusion J ist, kann diese beschrieben werden durch:

$$GR \approx \frac{D}{T \cdot \delta_0} \approx \frac{T^{1/2} \cdot v}{p \cdot \eta} \quad , \quad (2.6)$$

wobei T die Temperatur, p den Druck, v die Geschwindigkeit der Trägergase und η die dynamische Viskosität bezeichnen. Die T-Abhängigkeit fällt in der Gesamtbilanz jedoch weg, da die Viskosität proportional zur Geschwindigkeit der Gasteilchen ist, die mit $T^{1/2}$ skaliert. Die allgemein angenommene Temperaturunabhängigkeit im diffusionslimitierten Wachstumsregime ist also gegeben.

Für Simulationen in den Auswertungskapiteln wurde die Gleichung 2.6 Simulation der Wachstumsrate equation.2.1.6 verwendet und z.B. die Änderung der Viskosität mit der Wahl des Trägergases betrachtet. Dazu wurden dann lediglich die Verhältnisse zwischen den in Tabelle 2.1 Ausgewählte Materialparameter für Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak table.caption.16 dargestellten Viskositäten verwendet.

2.1.4 Gepulstes Wachstum

Normalerweise werden bei der Metallorganischen Gasphasenepitaxie die Gase gleichzeitig an der Probenoberfläche angeboten. Es ist aber auch möglich, die Metallorganika und den Ammoniak zeitlich getrennt anzubieten (siehe Abbildung 2.4 Prinzip des MOVPE

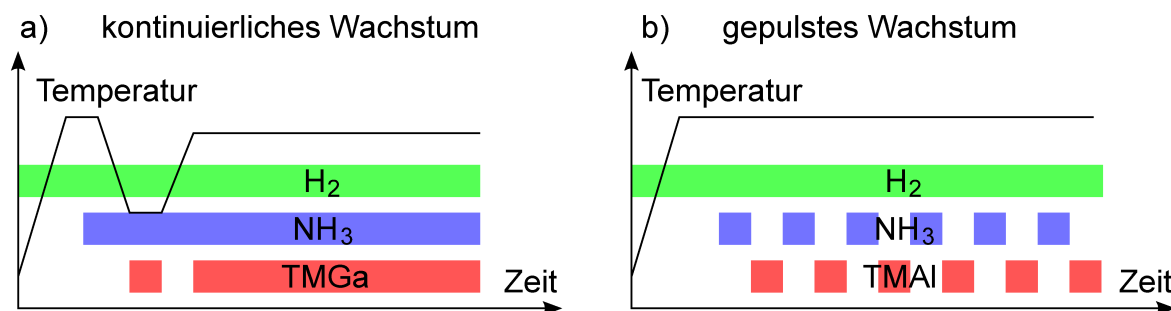


Abb. 2.4: Prinzipieller Ablauf des MOVPE-Wachstums. Der Temperaturverlauf ist als Linie dargestellt und der Fluss der Reagenzien in den Reaktor als farbig markierte Zeitintervalle.

a) Kontinuierliches Wachstum am Beispiel eines GaN-Pseudosubstrats; nach einer Nitridation wird GaN bei tiefen Temperaturen abgeschieden, das anschließend bei ca. 1050 °C überwachsen wird.

b) Gepulstes Wachstum von AlN; bei einem konstanten H₂-Grundfluss und ca. 1070 °C werden die Reagenzien in getrennten Pulsen angeboten.

Wachstumsfigure.captio.17). Dieses Verfahren wird als gepulstes oder flussmoduliertes Wachstum bezeichnet und wurde erstmals 1992 unter der Bezeichnung SALE (engl. switched atomic layer epitaxy) von Asif Khan et al. [49] für GaN angewendet, um Vorreaktionen in der Gasphase zu vermeiden. Weiterhin ist es möglich, bei vergleichbarer Kristallqualität, die minimale Wachstumstemperatur von 700 °C auf 450 °C zu reduzieren. Bei der Verwendung eines Duschkopfreaktors stellen die Reaktionen in der Gasphase ein eher geringes Problem dar, da sich die Reagenzien erst kurz oberhalb der Probe mischen. Eine Reduktion der Wachstumstemperatur ist aber dennoch von Vorteil, da zum einen die Belastungen der Reaktoren geringer sind und sich zum anderen zuvor abgeschiedene Schichten eventuell bei höheren Temperaturen wieder zersetzen. Dies gilt sowohl für Indiumnitrid oder stark indiumhaltige Schichten als auch für Galliumnitrid, bei denen der Dampfdruck des Stickstoffs stark mit der Temperatur steigt. Das gepulste Wachstum stellt somit eine gute Methode dar, solche Schichten vor einer Dissoziation zu schützen.

Weiterhin verspricht die Methode Vorteile für die Herstellung von Aluminiumnitrid, welches meist bei sehr hohen Temperaturen von bis zu 1500 °C hergestellt wird. Diese Temperaturen stellen zum einen besondere Anforderungen an die Reaktoren und zum anderen ist ein Überwachsen von z.B. GaN nicht möglich, da es sich bei diesen Temperaturen stark zersetzt. In den Publikationen [49–54] werden daher verschiedene Ansätze des gepulsten Wachstums beschrieben, bei denen die Ausgangsstoffe sowohl getrennt als auch in überlappenden Pulsen angeboten werden.

2.1.5 Wachstum von Aluminiumnitrid

Generell ist die Herstellung von Aluminiumnitrid oder anderen Gruppe-III-Nitriden äußerst schwierig, da der hohe Dampfdruck des Stickstoffs z.B. ein Kristallwachstum aus der

Schmelze wie bei Silizium verhindert. AlN- oder GaN-Volumenmaterial wird daher, wie in Abschnitt 2.1.1 Allgemeine Wachstumsmethoden subsection.2.1.1 beschrieben, unter teilweise extremen Drücken und Temperaturen hergestellt.

Vorreaktionen

Die epitaktische Abscheidung von AlN mittels MOVPE findet in der Regel ebenfalls bei hohen Temperaturen statt, da so die Oberflächenmobilität von Aluminium erhöht werden kann. Durch hohe Temperaturen kommt es jedoch auch zu Vorreaktionen in der Gasphase, die das Schichtwachstum behindern können. In der Arbeit von Mihopoulos et al. [43] werden etliche Reaktionswege aufgezeigt, anhand derer das Wachstum in einem horizontalen Reaktor simuliert wird. Neben der sukzessiven Abspaltung von Methylresten vom TMAI bilden sich in der Gasphase diverse Komplexe, bestehend aus NH_3 und meist DMAI (Dimethylaluminium), die dann an der Substratoberfläche AlN bilden. Beispiele hierfür sind $\text{NH}_3:\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ oder $(\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_n$, wobei sich bei $n > 3$ aus letzteren Partikel bilden. Durch eine erhöhte Temperatur oder einen erhöhten Druck steigt die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen mehrerer Komplexe, aus denen sich dann AlN Partikel in der Gasphase bilden können. Diese werden auf Grund von Thermophorese von der Oberfläche abgestoßen und aus dem Reaktor abgeführt, ohne zum Schichtwachstum beizutragen und die Morphologie direkt zu beeinflussen. Ein Sinken der Wachstumsrate, bei konstantem Angebot an Reagenzien, ist somit ein Zeichen für eine erhöhte Partikelbildung.

Diffusion

Ein essentieller Parameter ist weiterhin die laterale Diffusion von Aluminium und Stickstoff an der Oberfläche, die einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallqualität hat. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich um einen weiteren Diffusionsprozess handelt, der neben der Diffusion der Reagenzien in der Gasphase das Wachstum beeinflusst.

Auf Dichte-Funktional-Theorie basierende Berechnungen zu den Diffusionsbarrieren wurden für GaN von Neugebauer et al. [55, 56] und für AlN von Jindal et al. [57, 58] durchgeführt. Es wurde dabei zum einen ein deutlicher Unterschied zwischen den Oberflächen (0001), (000 $\bar{1}$) sowie (11 $\bar{2}$ 0) festgestellt und weiterhin ein Unterschied, ob die Oberfläche Metall- oder Stickstoff-belegt ist.

Für metallpolares AlN und unter „metallreichem“ Wachstum ergeben sich Diffusionsbarrieren von 0,62 eV für N und 1,28 eV für Al-Atome, die deutlich höher sind als entsprechende Werte für Ga auf GaN (0,32 eV). Die höheren Diffusionsbarrieren erklären daher die allgemein geringere laterale Mobilität und Wachstumsrate für AlN.

Unter stickstoffreichen Bedingungen sind die Barrieren mit 2,62 eV für N, 2,28 eV für Al und 1,96 eV für Ga nochmals deutlich höher und außerdem existiert ein ausgeprägtes Minimum an der fcc Position, die einem Zwischengitterplatz entspricht. Stickstoffreiches Wachstum begünstigt somit den Einbau von Gitterfehlern und hemmt zum anderen das Wachstum

an sich, was auch bei hohen V/III Verhältnissen beobachtet wird.

Im Falle N-polaren Materials liegt bei Al-Belegung eine vergleichbare Situation vor wie bei Al-polarem Material. Bei einer N-belegten (000 $\bar{1}$) Oberfläche existiert hingegen nur ein Minimum an der fcc Position. Dies liefert auch einen Hinweis darauf, warum die Herstellung von N-polarem Material schwieriger ist und höhere Versetzungsdichten auftreten.

Die unterschiedlichen Diffusionsbarrieren haben weiterhin einen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit. Diese ist für Al-polares Material höher, was dazu führt, dass es zum einen schwierig ist N-polare Schichten herzustellen und zum anderen, dass N-polare Inversionsdomänen meist überwachsen werden.

Thermische Stabilität

Ein weiterer Unterschied zum Wachstum von GaN besteht darin, dass sich AlN erst ab Temperaturen von 1300 °C zersetzt und das Wachstum somit in der Regel nicht thermisch begrenzt wird. Damit zusammenhängend sind auch Wachstumsansätze, die auf der Abscheidung einer tieftemperatur Nukleationsschicht beruhen, nicht erfolversprechend. Bei der Herstellung von GaN-Pseudosubstraten wird z.B. in der Arbeitsgruppe Hommel bei ca. 550 °C eine dünne GaN-Schicht abgeschieden, die bei höheren Temperaturen fast vollständig sublimiert (siehe auch Abbildung 2.4 Prinzip des MOVPE Wachstumsfigure.caption.17a). Auf diese Weise verbleiben nur wenige Kristalle auf dem Substrat, die im Folgenden als Nukleationskeime für die nachfolgend abzuschcheidende Schicht dienen [59]. Auf Grund der hohen Sublimationstemperatur ist dieser Ansatz für ein reines AlN-Wachstum folglich nicht anwendbar.

2.2 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

2.2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung (engl. X-ray) bezeichnet den Teil des elektromagnetischen Spektrums zwischen der harten UV-Strahlung und der Gammastrahlung. Die Photonenenergie liegt somit im Bereich zwischen 100 eV und 1 MeV, was einer Wellenlänge λ zwischen 10^{-8} m und 10^{-12} m entspricht. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung stehen prinzipiell drei Methoden zur Verfügung. Zum einen die 1895 von Conrad Röntgen entdeckte Rekombination von Elektronen der inneren Schalen eines Atomkerns, die Beschleunigung von Ladungsträgern, durch welche die Bremsstrahlung entsteht und weiterhin die Ablenkung von hoch relativistisch beschleunigten Elektronen im Magnetfeld, die im Synchrotron genutzt wird.

Röntgenröhre

In Anlagen für den Laborbetrieb oder für eine technische Nutzung wird die Strahlung im Normalfall mittels einer Röntgenröhre erzeugt. In einer evakuierten Röhre befindet sich in der Regel eine Wolframwendel als Glühkathode und eine Anode aus Kupfer, Chrom,

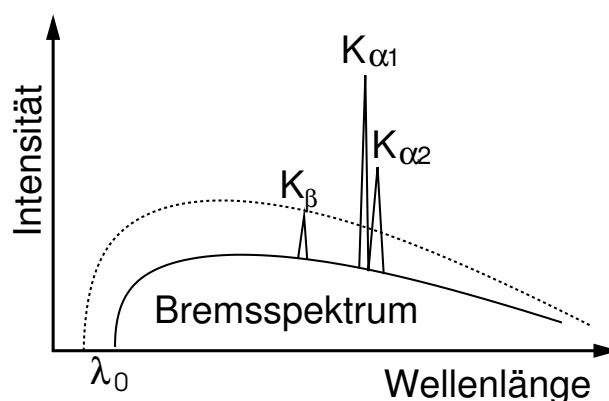


Abb. 2.5: Skizze des Spektrums einer Röntgenröhre, gestrichelt: Bremspektrum bei höherer Beschleunigungsspannung.

Molybdän oder Wolfram. Die thermisch emittierten Elektronen werden je nach Anwendungsbereich durch eine Spannung zwischen 3 keV und 500 keV zur Anode beschleunigt und dort abgebremst. Dabei wird jedoch nur ca. 1 % der Leistung in Röntgenstrahlung umgewandelt, der Rest muss als Wärme durch eine effektive Kühlung abgeführt werden. Das emittierte Spektrum hat dabei eine Form, wie es in Abbildung 2.5 dargestellt ist, und besteht aus dem Bremspektrum und einem charakteristischen Linienspektrum. Treten die Elektronen in direkte Wechselwirkung mit den Kernen des Anodenmaterials, werden die Elektronen abgebremst und emittieren die Energie in Form von Röntgenquanten, welche das Bremspektrum bilden. Die exakte Form ist dabei von der Beschleunigungsspannung und dem Material der Anode abhängig. Durch ein vollständiges Abbremsen der Elektronen bei der ersten Wechselwirkung werden Photonen mit maximaler Photonenenergie bzw. minimaler Wellenlänge λ_0 erzeugt, so dass diese Grenze von der Beschleunigungsspannung abhängt.

Das Linienspektrum ist charakteristisch für das Material der Anode und entsteht durch eine Ionisation der Anodenatome. Wird ein Elektron der innersten Schale (K-Schale) herausgeschlagen, entsteht eine Lücke, die durch ein Elektron einer höheren Schale besetzt wird. Die Energiedifferenz kann dabei als Röntgenquant emittiert werden, welches je nach Ursprungsschale der Emissionslinie $K_{\alpha 1,2}$, K_{β} oder $L_{\alpha,\beta,\gamma}$ zugeordnet wird. Für die Röntgendiffraktometrie wird in der Regel die $K_{\alpha 1}$ Linie verwendet und der Rest des Spektrums durch Filter und andere optische Elemente unterdrückt, auf die in einem späteren Abschnitt eingegangen wird.

Synchrotronstrahlung

Die Erzeugung von Röntgenstrahlung im Synchrotron beruht auf der Ablenkung von stark beschleunigten Elektronen oder Ionen in einem Magnetfeld und war ursprünglich ein unerwünschter Effekt beim Betrieb von Teilchenbeschleunigern. Im Synchrotron werden meist Elektronen durch elektrische Wechselfelder in einem Hochvakuum auf Energien im Bereich

Gigaelektronenvolt beschleunigt, so dass diese nahezu Lichtgeschwindigkeit erreichen, und werden dann durch Magnetfelder auf eine quasi kreisförmige Bahn gelenkt. Beim Durchlaufen der Magnetfelder wirkt auf die Elektronen die Lorentzkraft, die zu einer Änderung der Flugrichtung und dabei zur Abgabe von Energie in Form von Photonen führt. In den Ablenkungsmagneten (engl. bending magnets) wird dies zur Strahlerzeugung genutzt, wobei das Spektrum von der Elektronenenergie und der Magnetfeldstärke abhängt.

Eine anspruchsvollere Methode zur Strahlerzeugung stellen die Undulatoren und Wiggler dar. Diese bestehen aus hintereinander angeordneten Magneten mit abwechselnder Polung, welche die Elektronen auf eine meist sinusförmige Bahn bringen. Bei jeder Richtungsänderung werden Photonen in Flugrichtung emittiert, wobei das Spektrum von der Elektronenenergie, der Magnetfeldstärke und der Geometrie abhängt. Im Wiggler werden die Elektronen sehr stark abgelenkt, wodurch ein Strahl mit hoher Photonenenergie aber auch einem großen Öffnungswinkel erzeugt wird. Im Undulator werden die Elektronen weniger stark abgelenkt, was zu geringeren Photonenenergien aber auch einer Überlagerung der Strahlungskeulen und somit zu einer höheren Brillianz führt. Durch eine geschickte Wahl von Feldstärke und Abstand der Magnete lässt sich so eine kohärente Emission bei definierter Energie erreichen.

Optische Elemente

Je nach Anwendungsgebiet verwendet man unterschiedliche Teile des in Abbildung 2.5 Spektrum einer Röntgenröhre figure.caption.22 zu sehenden Spektrums der Röntgenquelle. Weiterhin ist es von Interesse, die Divergenz der Strahlung zu verringern. Hierzu dienen optische Elemente wie Filter, Absorber, Blenden und Spiegel, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Um die Intensität der Strahlung zu verringern, können Absorber verwendet werden, in denen ein Teil der Photonen durch Streuprozesse und Absorption ihre Energie verlieren. Als Absorber dienen meist dünne Metallfolien, die vor der Probe in den Strahlengang eingebracht werden. In diesen wird die einfallende Intensität I_0 nach Gleichung 2.7 Optische Elementeequation.2.2.7 geschwächt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot s} \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet μ den wellenlängen- und materialabhängigen Absorptionskoeffizienten und s die Dicke des Absorbers.

Für Filter wird ausgenutzt, dass Wellenlängen, die nahe an der charakteristischen Emission des Filtermaterials liegen, besonders stark absorbiert werden. Dies ist jeweils für Materialien gegeben, die im Periodensystem neben dem Anodenmaterial liegen. Bei der Verwendung einer Cu-Anode lässt sich zum Beispiel das hochenergetische Bremsspektrum und die Cu- K_β -Linie durch einen Nickel-Filter stark schwächen. Allerdings wird ebenfalls die Cu- K_α -Linie geschwächt und das Filtermaterial emittiert ebenfalls charakteristische Strahlung, die bei der Auswertung der Beugungsexperimente berücksichtigt werden muss.

Eine effektivere Methode zur Erzeugung von monochromatischer Röntgenstrahlung stellen Monochromatoren dar. In diesen wird ausgenutzt, dass an einem Einkristall unter einem

Einfallswinkel θ nur die Wellenlängen reflektiert werden, die dem Braggschen Reflexionsgesetz (Gleichung 2.8 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung equation.2.2.8) gehorchen. Wählt man eine Geometrie, unter der die Cu- K_{α} -Strahlung reflektiert wird, werden die Bremsstrahlung und andere Linien gefiltert. Weiterhin werden die $K_{\alpha 1}$ - und die $K_{\alpha 2}$ -Linie unter leicht unterschiedlichen Winkeln reflektiert, so dass letztere durch eine Blende oder durch Mehrfachreflexion, wie sie in Abbildung 2.6 Skizze Barthels Monochromator figure.caption.25 zu sehen ist, abgeschirmt werden kann. Für diesen sogenannten Barthels-Monochromator verwendet man oft die Ge (220) oder Ge (440) Ebenen und erhält so monochromatische Röntgenstrahlung mit einer Halbwertsbreite von 12“ bzw. 5“ und einer recht hohen Intensität.

Das gleiche Prinzip wird für Analysatoren verwendet, die nur elastisch gestreute Strahlung in den Detektor gelangen lassen und so die Auflösung erhöhen. Bei diesen „Channel cut crystals“ wird jedoch meist nur ein grabenförmig eingeschnittener Kristall verwendet, an dem die Strahlung durch Mehrfachreflexion gefiltert wird. Neben weiteren Anordnungen wie Zweifachreflexion oder der Ausnutzung asymmetrischer Reflexe werden auch künstliche Kristalle als Spiegel verwendet. Diese bestehen aus epitaktisch hergestellten Schichtstapeln von Materialien mit unterschiedlichem Streuvermögen. Diese werden dann durch mechanische Spannung in eine parabolische Form gebracht, so dass ein divergenter Röntgenstrahl parallelisiert wird (Abb. 2.7 Skizze Göbel Monochromator figure.caption.25). Um für jeden Punkt auf dem Spiegel die Braggbedingung zu erfüllen, muss die Dicke der Einzelschichten über den Spiegel variiert werden, was einen hohen technologischen Anspruch mit sich bringt. Diese sogenannten Göbel-Spiegel liefern dann einen parallelen Strahl von hoher Intensität, der für viele Anwendungen geeignet ist. Wird ein Göbel-Spiegel mit einem Bartels-Monochromator oder einem Chanel-cut-Monochromator kombiniert, spricht man von einem Hybrid Monochromator, der mit geringem Wartungsaufwand kollimierte Strahlung mit einer hohen Intensität bereitstellt.

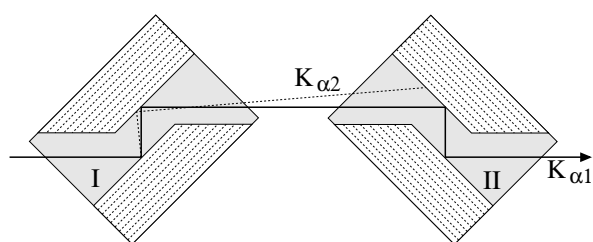


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Barthels-Monochromators mit Strahlengang einer exemplarischen Linie.

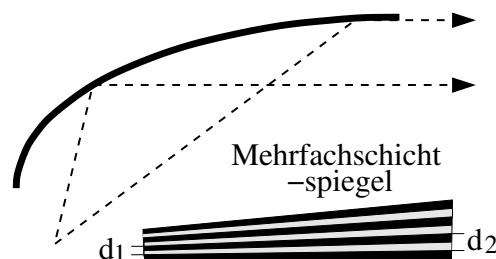


Abb. 2.7: Schematische Darstellung eines Göbel-Monochromators. Durch mechanische Spannung wird ein Mehrschichtspiegel in die gewünschte Form gebracht.

Für weiterführende Informationen sei an dieser Stelle auf die Bücher „Moderne Röntgenbeugung“ von L. Spieß et al. [60] und „High resolution X-ray diffraction from thin films“

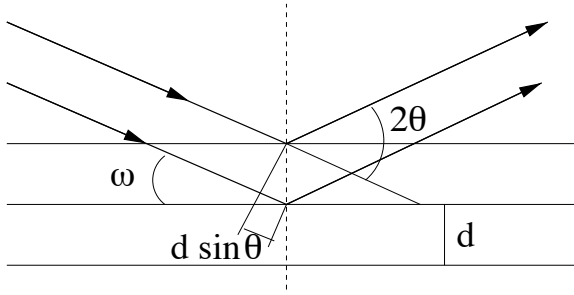


Abb. 2.8: Skizze zum Prinzip der Braggschen-Reflexion.

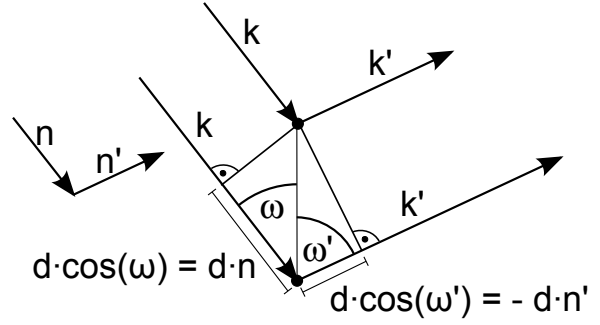


Abb. 2.9: Skizze zur Konstruktion der Laue-Bedingung.

von V. Holy et al. [61] verwiesen.

2.2.2 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung

Wie bereits im Abschnitt 1.2 Materialsystem der Gruppe-III-Nitridesection.1.2 beschrieben wurde, haben die Atome im kristallinen Festkörper Abstände im Bereich einiger Ångström ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$) zueinander. Die Abstände unterscheiden sich dabei je nach Material, kristallographischer Richtung, Komposition und Verspannung, so dass umgekehrt durch Vermessung der Abstände der Atome Rückschlüsse auf das untersuchte Material gezogen werden können. Dazu wird eine Sonde benötigt, deren Auflösungsvermögen ebenfalls im Ångström-Bereich liegt. Eine mögliche Sonde ist Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge λ im Bereich zwischen 10^{-8}m und 10^{-12}m liegt. Im Folgenden soll sich auf Strahlung der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie mit einer Wellenlänge von λ (Cu- $K_{\alpha 1}$) = $1,54\text{Å}$ bezogen werden, da eine entsprechende Röntgenröhre für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen verwendet wurde. Für die Untersuchungen, die als Röntgenbeugung oder Röntgendiffraktometrie bezeichnet werden, wird ausgenutzt, dass kohärente Strahlung an periodischen Strukturen gebeugt wird. Nach dem Braggschen Reflexionsgesetz kommt es an einer periodischen Schichtstruktur zu einer konstruktiven Interferenz kohärenter Strahlung, also einer Reflexion, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \Rightarrow \quad d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad . \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet d_{hkl} den Netzebenenabstand, λ die Wellenlänge der Strahlung und θ den sog. Bragg-Winkel zwischen den Netzebenen und dem reflektierten Strahl. Siehe hierzu auch Abbildung 2.8 Skizze zum Prinzip der Braggschen-Reflexion. Die Reflexion einer bestimmten Netzebenenschar wird meist auch als Reflex bezeichnet, so dass man z.B. vom 0002 Reflex spricht, wenn man die an den $\{0002\}$ -Ebenen reflektierte Strahlung betrachtet.

Ein alternativer Ansatz, der sich direkt auf die Bausteine des Kristalls bezieht, geht auf Max von Laue zurück. Dieser nimmt an, dass einfallende Strahlung an allen Elementen des

Gitters elastisch in alle Richtungen gestreut wird, die Bausteine somit Zentren von Kugeln sind. Dieser Ansatz ist gültig, so lange man sich im Bereich der kinematischen Beugungstheorie befindet. Hier wird angenommen, dass die Röntgenphotonen auf Grund der Thomson-Streuung einmal gestreut werden und nach der Streuung also die gleiche Energie besitzen. Betrachtet man nun zwei Streuzentren im Abstand d , auf die kohärente Strahlung aus der Richtung \mathbf{n} trifft, kommt es zu konstruktiver Interferenz unter der Richtung \mathbf{n}' , wenn der Gangunterschied Δ einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Wie man aus der Abbildung 2.9 Skizze zur Konstruktion der Laue-Bedingung. figure.caption.26 sehen kann, muss also gelten:

$$\Delta = d \cdot \cos \omega + d \cdot \cos \omega' = d \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}') = m\lambda \quad .$$

Multipliziert man die Gleichung mit $2\pi/\lambda$, erhält man diesen Ausdruck für einen Wellenvektor \mathbf{k} :

$$d \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad .$$

Nimmt man nun an, dass sich die Streuzentren auf den Positionen eines Bravaisgitters befinden, lässt sich der Ausdruck als

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$$

schreiben, wobei \mathbf{R} ein Vektor des Bravais Gitters ist. Es kommt somit zu einer konstruktiven Interferenz, wenn die Differenz zwischen dem Vektor der einfallenden Welle \mathbf{k} und dem Vektor der gestreuten Welle \mathbf{k}' einem Vektor des Bravaisgitters der streuenden Struktur entspricht:

$$\mathbf{K} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{2\pi m}{\mathbf{R}} \quad . \quad (2.9)$$

Im Experiment wird man jedoch nur einen Reflex detektieren, wenn die beugende Struktur die richtige Ausrichtung zur einfallenden Welle hat. Veranschaulichen kann man dies durch die sog. Ewald-Konstruktion, die in Abbildung 2.10 Ewaldkugel auf 2D Bravaisgitter figure.caption.27 zu sehen ist. Ausgehend von einem Punkt des reziproken Gitters, der als Ursprung dienen soll, wird ein Vektor \mathbf{k} gewählt, um dessen Endpunkt eine Kugel mit Radius \mathbf{k}' geschlagen wird. Zur Vereinfachung kann man sich jedoch auf eine Projektion auf eine Ebene beschränken, so dass nur ein Kreis mit Radius \mathbf{k}' aufgespannt wird. In der Regel wird kein weiterer Punkt auf dem Kreis liegen, das heißt, es gibt kein \mathbf{K} , für das die Gleichung 2.9 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung equation.2.2.9 erfüllt ist. Durch Variation von \mathbf{k} , was einer Änderung des Einfallswinkels entspricht, lässt sich jedoch erreichen, dass ein weiterer Punkt auf dem Kreis liegt.

Eine weitere Methode, die Bedingung 2.9 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung equation.2.2.9 zu erfüllen, ist die Verwendung polychromatischer Strahlung, deren Wellenvektoren zwischen \mathbf{k} und \mathbf{k}_2 liegen. In diesem Fall wird aus dem Kreis eine Art Kreisring, der eher weitere Punkte enthält. Die Wahrscheinlichkeit, einen Reflex zu detektieren, erhöht sich

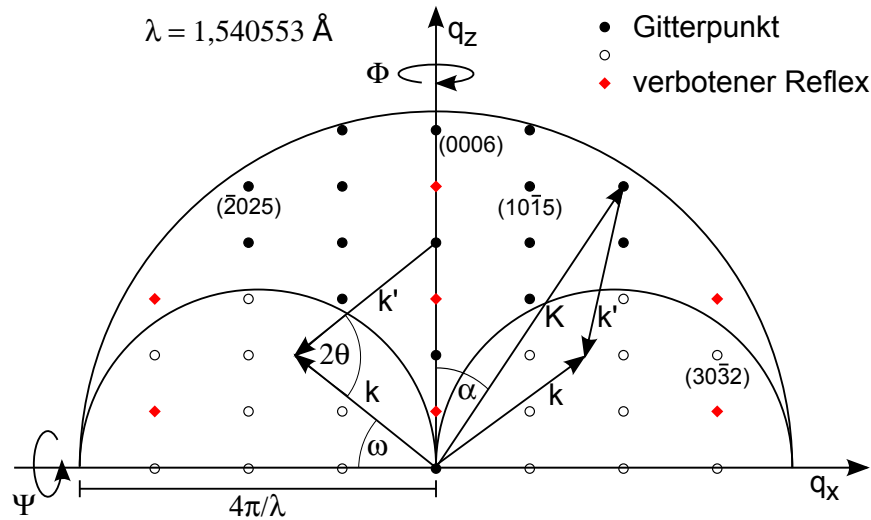


Abb. 2.11: Ausschnitt des reziproken Raumes am Beispiel von (0001)-orientiertem AlN. Durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung wird eine Sphäre mit einem Radius $4\pi/\lambda$ aufgespannt, in der die zu detektierenden Reflexe liegen. Innerhalb der kleinen Sphären befinden sich Reflexe, die nur in schiefwinkliger oder Transmissions-Geometrie zu detektieren sind. Als Rauten sind Reflexe markiert, die auf Grund von Auslöschungsregeln nicht detektiert werden können.

Für eine ausführliche Beschreibung der Auslöschungsregeln sei hier auf weiterführende Literatur [60] verwiesen.

2.2.3 Das hochauflösende Röntgendiffraktometer

Zur Untersuchung der Proben wurde ein hochauflösendes Röntgendiffraktometer verwendet, wie es in Abbildung 2.12 Foto HR-Röntgendiffraktometer mit Eulerwiegefigure.caption.29 zu sehen ist. Es handelt sich dabei um ein X-Pert MRD der Firma Phillips (heute PANalytical). Die Funktion soll anhand der Abbildung 2.13 Skizze Röntgendiffraktometerfigure.caption.30 erklärt werden. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit Cu-Kathode, die bei 40 kV und 40 mA betrieben wird. Durch einen Hybrid-Monochromator wird das Spektrum auf die Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie beschränkt und der Strahl kollimiert. Normalerweise hat dieser dann eine Höhe von 10 mm, eine Breite von 1 mm und eine Intensität von $2-3 \cdot 10^7$ cps, also Photonen / Ereignissen pro Sekunde. Die Intensität ist dabei, neben den Betriebsparametern, vom Alter der Röhre und der Justage des Monochromators abhängig und kann somit über einen längeren Zeitraum variieren.

Detektiert wird die Strahlung durch ein Proportional-Zählrohr, das bis ca. $4 \cdot 10^6$ cps ein lineares Verhalten zeigt. Befindet sich vor dem Detektor lediglich eine Schlitzblende, spricht man von einem offenen Detektor, der auf Grund eines breiten Akzeptanzwinkels und einer nicht vorhandenen Energiefilterung auch diffus gestreute Strahlung detektiert. Ein Vorteil

dieser Konfiguration ist, dass auch schwache Reflexe detektiert werden können. Nachteilig ist hingegen die geringe Winkelauflösung, die sich in verbreiterten Reflexen äußert. Für eine verbesserte Auflösung wird daher meist ein Analysator verwendet, der nach dem gleichen Prinzip wie ein Monochromator funktioniert. Wie schon im Abschnitt 2.2.1 Optische Elementesection*.24 beschrieben, besteht ein Analysator aus einem grabenförmig eingeschnittenen Kristall, der Strahlung unter einem bestimmten Winkel, nach zweifacher Reflexion, transmittiert. Zum einen wird hierdurch der Winkelbereich eingeschränkt, unter dem reflektierte Strahlung den Detektor erreicht, und zum anderen wird inelastisch gestreute Strahlung aus dem Signal gefiltert. Wie bereits erwähnt, besitzt der Detektor lineare Detektionseigenschaften bis $4 \cdot 10^6$ cps. Höhere Intensitäten werden somit nicht mehr korrekt aufgenommen, was zu fehlerhaften Messungen bezüglich der Halbwertsbreite und Peakform führt. Weiterhin kann der Detektor durch zu hohe Intensitäten geschädigt werden. Für Messungen an Reflexen mit hoher Intensität werden daher Absorber in den Strahlengang, meistens direkt hinter dem Monochromator, eingebracht.

Bei der hier dargestellten Anlage handelt es sich um ein Vier-Kreis-Goniometer, bezie-



Abb. 2.12: Foto eines hochauflösenden Röntgendiffraktometers mit Eulerwiege: 1 Detektor mit Analysator, 2 Eulerwiege mit Probenhalter, 3 Monochromator, 4 Röntgenquelle.

ungsweise um ein Zwei-Kreis-Goniometer mit Eulerwiege. Das bedeutet, dass die Probe bzw. der Detektor in vier Richtungen um den Goniometermittelpunkt bewegt werden kann. Weiterhin lässt sich die Probe in drei Raumrichtungen bewegen, um sie im Goniometermittelpunkt zu positionieren. Die Quelle befindet sich hingegen an einer festen Position, wobei der Primärstrahl durch die Goniometermitte verläuft. Um die Position des Detektors und der Probe zu beschreiben, sind folgende Winkel definiert, die sich auf den Primärstrahl beziehen.

Der Einfallswinkel auf die Probe wird mit ω bezeichnet und der Winkel zwischen Primärstrahl und Detektor mit 2θ . Diese beiden Richtungen spannen die Beugungsebene auf und werden durch das eigentliche Goniometer variiert. Die Winkel können dabei mit einer Ge-

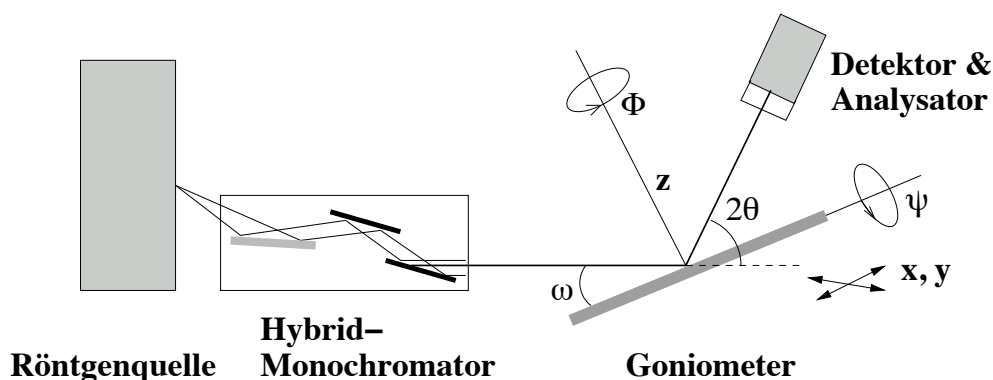


Abb. 2.13: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers.

naugigkeit von $0,0001^\circ$ eingestellt werden. Durch die Eulerwiege, die auf das Goniometer montiert ist, lässt sich die Probe in der Beugungsebene rotieren, verkippen sowie in x , y , z positionieren. Die Rotation wird mit Φ bezeichnet und die Verkipfung in der Ebene mit Ψ . Die Winkel Φ und Ψ können dabei mit einer Genauigkeit von $0,01^\circ$ eingestellt werden.

Messmodi der Röntgendiffraktometrie

Messungen der Röntgendiffraktometrie werden gewöhnlich als Scan bezeichnet, wobei der variierte Winkel ebenfalls genannt wird. Die Variation des Einfallswinkels ω bei fixer Detektorposition wird somit als ω -Scan bezeichnet. Weiterhin wird die aufgenommene Intensitätsverteilung als Reflex bezeichnet, der wiederum nach dem zugehörigen Punkt des Bravaisgitters benannt ist. Im folgenden werden einige Untersuchungsmethoden bzw. Scans vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Für sämtliche Messungen ist es wichtig, dass sich die Probe exakt in der Goniometermitte befindet, da eine Fehljustage bezüglich z -Position dazu führt, dass je nach Einfallswinkel ein anderer Bereich der Probe bestrahlt wird. Dies kann zu Fehlinterpretationen führen, da zum einen die kristalline Qualität über die Probe variieren kann und es zum anderen durch eine Krümmung der Probe zu fehlerhaften Messergebnissen kommen kann.

Zur Justage wurden daher alle Proben erst in den Primärstrahl gebracht und mittels eines ω -Scans parallel zu diesem ausgerichtet. Dann wurde die z -Position so eingestellt, dass sich die Probe zur Hälfte im Strahl befindet, die am Detektor gemessene Intensität also auf die Hälfte reduziert ist.

Die fundamentalen Scans finden in der Beugungsebene des Goniometers statt, das heißt, es werden die Einfallsrichtung auf die Probe und die Position des Detektors variiert. Für einen ω -Scan wird bei konstanter Detektorposition die Einfallsrichtung auf die Probe variiert. Wie man in Abbildung 2.14 Skizze XRD-Scanmodi sehen kann, entspricht dies im reziproken Raum einer Rotation des Streuvektors um den Ursprung. Dieser Scan wird zum einen verwendet, um eine Fehlorientierung der Probe bzw. der Netzebenen auszugleichen und zum anderen, um eine durch Gitterfehler verursachte Verbreiterung des Reflexes zu vermessen. Generell wird dieser Scan als Rockingkurve nach dem englischen

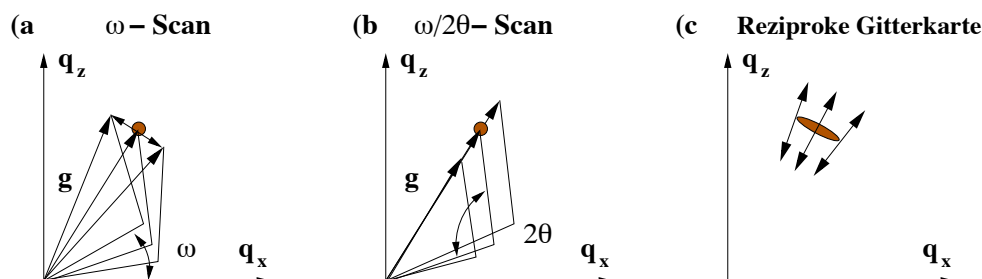


Abb. 2.14: Übersicht der möglichen Scanmodi im reziproken Raum.

Ausdruck rocking = kippen bezeichnet, da die Probe nur in der Beugungsebene verkippt wird. Für symmetrische Reflexe ist zu erwarten, dass der Bragg-Winkel θ dem ω -Winkel entspricht. Bedingt durch Fehljustage, einen Fehlschnitt der Probe oder für asymmetrische Reflexe weicht der ω -Winkel jedoch hier von ab, so dass die Differenz als ω -Offset bezeichnet wird.

Beim $\omega/2\theta$ -Scan oder dem äquivalenten $2\theta/\omega$ -Scan werden sowohl der Einfallswinkel als auch die Detektorposition geändert. Dabei wird 2θ jeweils um den doppelten Betrag wie ω geändert. Im reziproken Raum entspricht dies einem Scan entlang des Streuvektors, wobei ebenfalls dessen Länge geändert wird (Abbildung 2.14 Skizze XRD-Scanmodi figure.caption.32b). Praktisch wird mit diesem Scan der Netzebenenabstand untersucht, der auf Grund von Verspannung oder Kompositionsunterschieden von der erwarteten Größe abweichen kann. Analog zum ω -Scan wird diese Messung auch als Doppel-Rockingkurve bezeichnet.

Reziproke Gitterkarten

Insbesondere bei der Untersuchung von Schichtsystemen ist es von Interesse, einen Überblick über Verspannung und Qualität der Schichten zu erhalten. Zu diesem Zweck können sogenannte reziproke Gitterkarten, kurz RSM (reciprocal space map), aufgenommen werden. Dazu werden für verschiedene Braggwinkel ω -Scans durchgeführt oder äquivalent bei verschiedenem ω -Offset $2\theta/\omega$ -Scans (Abbildung 2.14 Skizze XRD-Scanmodi figure.caption.32c). Welche der beiden Methoden gewählt wird, ist dabei in der Regel davon abhängig, ob der Fokus eher auf der Verbreiterung einzelner Reflexe in ω -Richtung oder auf der exakten Bestimmung des Abstandes einzelner Reflexe liegt.

Schiefwinkelige Geometrie

Wie im Abschnitt 2.2.2 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung subsection.2.2.2 beschrieben, schließen die Netzebenen der asymmetrischen Reflexe einen Winkel α mit der Probenoberfläche ein. Dieser kann entweder durch einen ω -Offset ausgeglichen werden oder die Probe kann um einen entsprechenden Winkel in Ψ verkippt werden. In diesem Fall erhält man wieder unter symmetrischen Beugungsbedingungen einen Reflex und spricht von Untersuchungen in schiefwinkliger oder englisch „Skew-Geometrie“ (siehe Abbildung 2.15 Skizze Skew-Geometrie figure.caption.35). Speziell die Untersuchung der Reflexe, die sich innerhalb der kleinen Sphären in Abbildung 2.11 Ausschnitt reziproker Raum 0001

Abbildung 2.15 befinden, lassen sich nur in schiefwinkliger Geometrie untersuchen, da die Probe sonst den einfallenden oder den gebeugten Strahl blockiert. Alternativ ließen sich diese Reflexe auch in Transmission untersuchen, was jedoch auf Grund der zur Verfügung stehenden Anlage und der Probendicke nicht durchgeführt wurde.

Eine extreme Form der schiefwinkligen Geometrie sind Untersuchungen unter streifenförmigem Einfall, die als „grazing incidence“ (GI-Messungen) bezeichnet werden [62, 63]. Diese ermöglichen Netzebenen zu untersuchen, die parallel zur Probennormalen liegen, also z.B. die $10\bar{1}0$ Reflexe einer $[0001]$ -orientierten Probe. Wie in Abbildung 2.16 Skizze Messung unter streifenförmigem Einfall zu sehen, wird die Probe unter einem sehr kleinen Winkel α_i von ca. $0,05^\circ$ - $1,5^\circ$ bestrahlt und der Detektor um den gleichen Winkel aus der Beugungsebene nach oben verschoben. Ein Teil der Strahlung propagiert dann in der Probe und kann so an senkrechten Netzebenen gebeugt werden. Ein Teil der gebeugten Strahlung verlässt den Kristall ebenfalls unter einem kleinen Winkel α_e und kann somit detektiert werden. Die zu erwartenden Intensitäten sind jedoch sehr gering, so dass diese Methode meist unter Verwendung von Synchrotronstrahlung verwendet wird.

Weiterhin können $\{hk0\}$ -Ebenen auch in der „edge geometry“, also an der Kante untersucht werden. Dazu wird die Probe um 90° bezüglich des ω -Winkels verdreht eingebaut und eine Spaltkante in die Goniometermitte gebracht. An der Spaltkante können nun normale Messungen durchgeführt werden. Ein Problem besteht jedoch darin, dass nur wenig Material für die Beugung zur Verfügung steht und weiterhin, dass Schichten von Gruppe-III-Nitriden auf Saphir nicht entlang einer $[hk0]$ -Richtung brechen und so sehr raue Bruchkanten vorliegen.

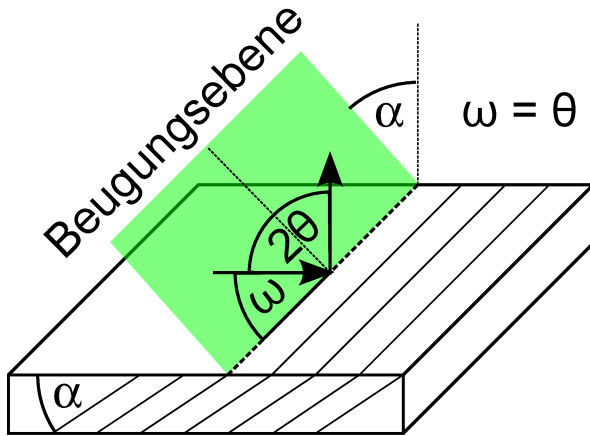


Abb. 2.15: Skizze zur Messung in Skew-Geometrie.

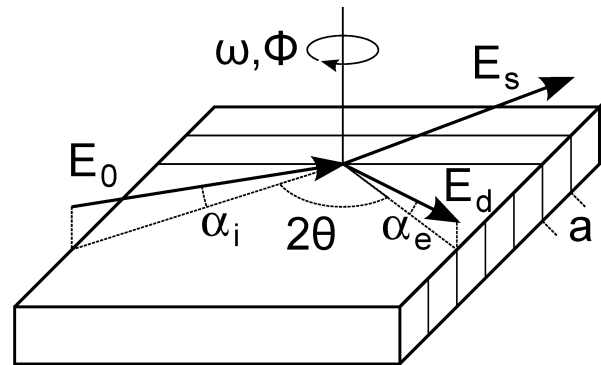


Abb. 2.16: Skizze zur Messung unter streifenförmigem Einfall (grazing incidence Messung).

Spezielle Untersuchungen

Scans der Winkel Φ und Ψ werden meistens zur Justage der Ausrichtung verwendet, da die Proben auf Grund der Befestigung mittels Gelpad häufig leicht verkippt sind bzw. die zu untersuchenden Netzebenen zur Oberfläche verkippt sind. Bei der Untersuchung von Proben hoher Qualität ist bei der Justage bezüglich des Ψ -Winkels auf das Auftreten von Doppelspitzen zu achten. Diese treten auf, wenn die Probe bezüglich 2θ nicht richtig positioniert ist. In diesem Fall wird die Bragg-Bedingung zweimal erfüllt, wenn die Netzebenen unter einem kleinen Winkel durchstrahlt werden, was einem leicht erhöhten Netzebenenabstand entspricht. Bei Proben geringerer Qualität und bei höheren Reflexen tritt das Problem hingegen nicht auf, da die Reflexe breiter sind und den Effekt überlagern. Aus diesem Grund tritt der Effekt auch nicht bei Φ -Scans asymmetrischer Reflexe auf, da diese ebenfalls deutlich breiter sind.

Eine Kombination aus Φ - und Ψ -Scans wird bei sogenannten Polscans verwendet, die dazu dienen, die Orientierung unbekannter Proben zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, dass das Material und die Kristallstruktur bekannt sind, werden unter fixer Beugungsbedingung eines Reflexes Φ -Scans unter verschiedenen Ψ -Orientierungen durchgeführt. Aus der so entstandenen Karte in Polarkoordinaten lassen sich dann die Orientierung der Kristallite und mögliche Vorzugsrichtungen der Orientierung bestimmen.

Ortsabhängige Messungen

Um beispielsweise Aussagen über die Homogenität einer Probe treffen zu können, sind ortsabhängige Messungen sinnvoll. Dazu werden im einfachsten Fall die Halbwertsbreiten bestimmter Reflexe an verschiedenen Stellen der Probe bestimmt. Liegt eine Inhomogene Probe vor, kann dies auch einen Einfluss auf die einzelne Messung haben.

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, hat der Strahl eine Dimension von $1 \times 10 \text{ mm}^2$, beleuchtet also immer einen gewissen Teil der Probe. Dieser wird noch vergrößert, wenn unter eher streifendem Einfall gemessen wird. Befinden sich im beleuchteten Bereich Zonen unterschiedlicher Qualität, wird man in der Messung nur einen Mittelwert erhalten. Ein besonderer Fall liegt vor, wenn die Probe zwar von hoher, gleichmäßiger Qualität ist, jedoch auf Grund von mechanischen Spannungen stark gekrümmt ist. Die Krümmung führt dann zu einer ortsabhängigen Fehlorientierung zur Einfallrichtung, die zu einer Verbreiterung des ω -Reflexes führt.

Generell lässt sich, unter Annahme einer sphärischen bzw. kreisförmigen Krümmung, mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie diese sehr genau bestimmen (Abbildung 2.17 Skizze Bestimmung der Waferkrümmung [figure.caption.38](#)). Dazu werden für mindestens zwei Positionen, die ω -Offsets für einen Reflex bestimmt und dann gegen die Position aufgetragen. Dabei wählt man am besten einen hochindizierten Reflex des Substrats, da durch den steilen Einfall nur ein kleiner Bereich der Probe beleuchtet ist und weiterhin mit sehr scharfen Reflexen, folglich hohen Messgenauigkeiten, zu rechnen ist. Aus der Winkel- und Positionsdifferenz $\Delta\omega$, Δx bzw. der Steigung a lässt sich der Radius nach Gleichung 2.10 Ortsabhängige Messungen [equation.2.2.10](#) berechnen. Dabei wird weiterhin angenommen, dass

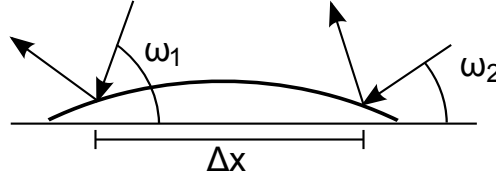


Abb. 2.17: Skizze zur Bestimmung der Waferkrümmung.

das betrachtete Kreissegment sehr gering ist und somit $\sin \alpha = \alpha$ gilt.

$$\sin \Delta\omega = \frac{\Delta x}{R} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{\Delta x}{\Delta\omega} = \frac{1}{a} \quad (2.10)$$

Zur Annahme einer kreisförmigen Biegung ist zu sagen, dass dies nur für eine streifenförmige Probe gültig ist, so dass bei einer runden Probe die Krümmung in mindestens zwei Richtungen bestimmt werden sollte.

Bestimmung des Fehlschnitts

Eine weitere richtungsabhängige Untersuchung ist die Bestimmung des Fehlschnitts des Substrats bzw. der Fehlorientierung einer epitaktischen Schicht. Als Substrat mit Fehlorientierung (engl. miscut) versteht man Substrate, deren primäre Netzebenen nicht parallel zur Oberfläche liegen. Dies kann entweder eine angestrebte Eigenschaft des Substrats sein oder aber durch eine fehlerhafte Produktion bedingt sein. Nach Halliwell et al. [64] lässt sich der Fehlschnitt bestimmen, indem unter vier, um 90° verschiedenen Φ -Positionen, jeweils der ω -Offset $\Delta\omega$ eines Reflexes bestimmt wird (siehe Abbildung 2.18 Skizze Bestimmung des Fehlschnitts). Aus den Messungen der jeweils gegenüberliegenden Φ -Positionen wird dann die effektive Verkipfung der Netzebene $\alpha_{H,V}$ entlang der Verbindung (H1, H2) und (V1, V2) berechnet. Die beiden Richtungen der Messungen werden dabei willkürlich als horizontal (H1, H2) und vertikal (V1, V2) bezeichnet, so dass für die effektiven Verkipfungen gilt:

$$\alpha_H = \Delta\omega_1 - \Delta\omega_3, \quad \alpha_V = \Delta\omega_2 - \Delta\omega_4 \quad .$$

Hieraus lässt sich durch Anwendung der Regeln der sphärischen Trigonometrie die absolute Verkipfung der betrachteten Netzebenen zur Oberfläche α berechnen. Weiterhin kann der Winkel χ zwischen der horizontalen Richtung ($\Phi = 0$) und der Projektion der Netzebenennormalen auf die Oberfläche berechnet werden. Äquivalent liegt der Winkel χ auch zwischen der Schnittlinie der Netzebene mit der Oberfläche (S1, S2) und der vertikalen Richtung.

$$\tan \alpha = \left(\sqrt{\tan^2 \alpha_H^2 + \tan^2 \alpha_V^2} \right) \quad (2.11)$$

$$\tan \chi = \left(\frac{\tan \alpha_V}{\tan \alpha_H} \right) \quad (2.12)$$

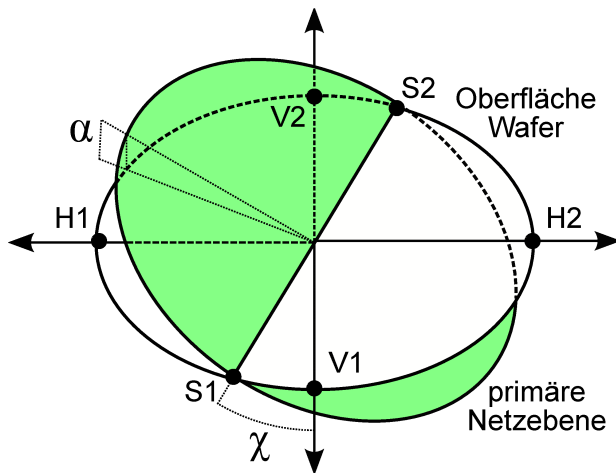


Abb. 2.18: Skizze zur Bestimmung des Fehlschnitts. Oberfläche des Wafers in weiß, verkippte primäre Netzeben in grün dargestellt. Messungen entlang der Verbindung (H1, H2) und (V1, V2). Der Winkel α bezeichnet die Verkipfung und χ die Verdrehung zwischen der Schnittlinie der Ebenen (S1, S2) und der Richtung (V1, V2).

2.2.4 Auswertungsmöglichkeiten der Röntgenmessungen

Wie bereits im Abschnitt 2.2.2 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung subsection.2.2.2 beschrieben, ist es vom Abstand der Netzebenen und der verwendeten Wellenlänge abhängig, unter welchen Winkeln es zur konstruktiven Interferenzen kommt bzw. unter welchen Winkeln man ein Signal detektiert. Weiterhin lassen sich aus den exakten Positionen einzelner Reflexe und deren Form Aussagen über Komposition, Spannungszustand und Qualität der untersuchten Proben machen. Im Folgenden sollen daher einige Methoden beschrieben werden, mit denen die im vorigen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen / Scans ausgewertet werden.

Korrektur des Bragg-Winkels

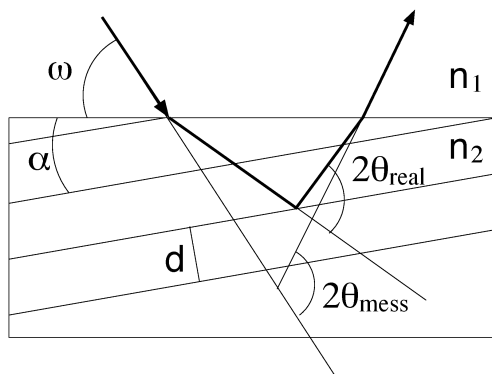


Abb. 2.19:

Braggsche Reflexion an verkippten Netzebenen.

1. Der Brechungsindexunterschied führt zu einer Beugung der Röntgenstrahlen.

2. Der Grad der Beugung ist unterschiedlich bei Ein- und Austritt.

⇒ Der gemessene entspricht nicht dem tatsächlichen Braggwinkel.

Anhand der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.8 Physikalische Grundlagen zur Röntgenbeugung equation.2.2.2) lässt sich aus dem Bragg-Winkel θ direkt der Netzebenenabstand und damit die Gitterkonstante der beugenden Struktur berechnen. Nach Fewster et al. [65] müssen jedoch einige Korrekturen berücksichtigt werden, um den exakten Winkel zu bestimmen. Die größten Abweichungen beruhen auf den Unterschieden im Brechungsindex zwischen Luft und

Festkörper und dem Winkel zwischen Netzebene und Probenoberfläche α . Eine Skizze, die den Einfluss verdeutlicht, ist in Abbildung 2.19 Skizze Braggsche Reflexion an verkippten Netzebenenfigure.caption.42 zu sehen. Dabei ist zu beachten, dass, anders als in der klassischen Optik, der Brechungsindex von Materie für Röntgenstrahlung kleiner als 1 ist. Weitere Fehler werden durch eine Fehljustage bezüglich der z-Position und des Ψ -Winkels verursacht, die jedoch mit modernen Anlagen gut ausgeglichen werden können. Weiterhin kann es durch Absorptionseffekte zu einer Änderung der Reflexform kommen, die zu Messfehlern führt. Diese Einflüsse sind jedoch recht gering und können für die Untersuchung der AlN-Schichten vernachlässigt werden. Nach James [66] kommt es auf Grund des Brechungsindexunterschiedes und der Verkipfung α zu einer Verschiebung des Braggwinkels:

$$\Delta(2\theta) = \delta[(\cot(\theta - \alpha) + \cot(\theta + \alpha) + \tan \theta)] \quad . \quad (2.13)$$

Dabei wird die Veränderung der Wellenlänge im Medium durch den Faktor δ berücksichtigt,

$$\delta = 1 - n = \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} \sum_i (Z_i + \Delta f_i) N_i \quad .$$

wobei Z_i die Ordnungszahl, f_i die dispersive Komponente, N_i die Zahl der Atome pro Einheitsvolumen und e , m die Elektronenladung/masse darstellen. Durch Taylor-Entwicklung der Gleichung 2.13 Korrektur des Bragg-Winkelsequation.2.2.13 lässt sich zeigen, dass der korrekte Netzebenenabstand durch

$$d_{hkl} = (1 + \delta) \frac{\lambda}{2 \sin(\theta - \delta(\cot(\theta - \alpha) + \cot(\theta + \alpha)))} \quad (2.14)$$

zu berechnen ist [67]. Dabei wird separat die Veränderung der Wellenlänge im Medium und die Abweichung zwischen gemessenem und tatsächlichem Braggwinkel durch δ berücksichtigt.

Bestimmung der Gitterkonstanten

Aus geometrischen Überlegungen anhand der in Abbildung 1.3 Wurtzit Einheitszelle am Beispiel von AlN.

figure.caption.5 dargestellten hexagonalen Einheitszelle geht hervor, dass sich der Netzebenenabstand wie folgt berechnen lässt:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad . \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnen a und c die Gitterkonstanten in der jeweiligen Richtung und hkl die Millerschen-Indizes der betrachteten Ebene. Umgekehrt lassen sich aus den Netzebenenabständen die Gitterkonstanten in a - und c -Richtung berechnen. Bei binären² Materialien

²Hier soll z.B. AlN als binäres Material bezeichnet werden, AlGaIn ist dementsprechend ein ternäres Material oder auch ein Mischkristall.

lässt sich dann aus der Abweichung zur normalen Gitterkonstante eine Aussage über den Verspannungszustand der Schicht treffen. Bei der Untersuchung von Mischkristallen lassen sich hingegen unter Berücksichtigung des Vegardschen-Gesetzes aus Gleichung 1.5 Materialsystem der Gruppe-III-Nitrideequation.1.2.5 die Konzentrationen der einzelnen Gruppe-III-Elemente bestimmen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass der Verspannungsgrad bekannt ist. Bei der Betrachtung von Systemen aus mehreren Schichten ist eine direkte Berechnung der Konzentrationen jedoch nicht mehr möglich, da sich die Reflexe der einzelnen Schichten überlagern. Stattdessen werden unter Berücksichtigung der kinetischen Beugungstheorie die $\omega/2\theta$ -Messkurven möglichst genau simuliert. In das Modell gehen dafür die angestrebten Schichtdicken, Konzentrationen sowie der zu erwartende Verspannungszustand ein und werden so angepasst, dass die Simulation mit der Messung übereinstimmt. Dabei können allerdings verschiedene zu Grunde gelegte Strukturen das gleiche Beugungsbild liefern. Da in dieser Arbeit nur Einzelschichten untersucht wurden, soll hier jedoch nicht weiter auf die Simulation der Messkurven eingegangen werden und stattdessen auf weiterführende Literatur [60, 61] verwiesen werden.

Analyse der Reflexform

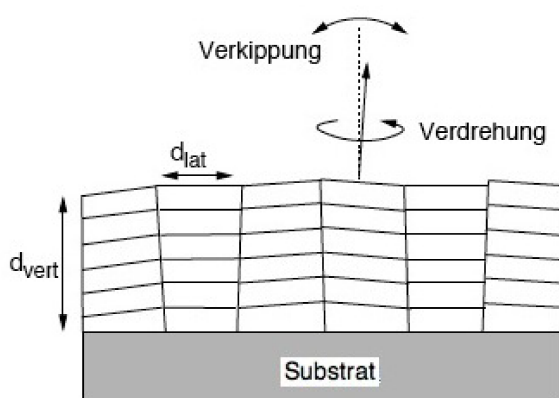


Abb. 2.20: Aufbau einer epitaktischen Schicht nach dem Mosaikblockmodell. Die Schicht besteht aus einzelnen perfekten Kristalliten, die gegeneinander verdreht und verkippt sind.

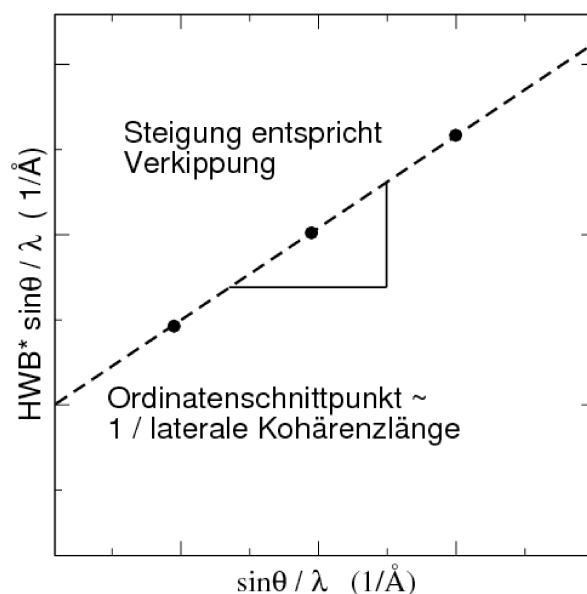


Abb. 2.21: Schematische Darstellung eines Williamson-Hall-Plots.

Ein weiterer Parameter, der bei Messungen ausgewertet werden kann, ist die Form der Messkurve. Insbesondere die Halbwertsbreite (HWB) ist ein Maß für die Qualität des Kristalls. Im Rahmen des Mosaikblockmodells (Abbildung 2.20 Skizze Mosaikblockmodellfigure.caption.45)

wird angenommen, dass die Schicht aus einzelnen Kristallen besteht, die nur eine gewisse laterale und vertikale Ausdehnung besitzen, die auch als laterale / vertikale Kohärenzlänge bezeichnet wird. Die auch als Körner oder Kristallite bezeichneten Kristalle können weiterhin gegeneinander verdreht und verkippt sein, was zur Bildung von Stufen- und Schraubenversetzungen an den Grenzen führt. Die eingeschränkte Kohärenzlänge bewirkt nun eine Verbreiterung der Reflexe, die unabhängig von der Ordnung des Reflexes ist (Abbildung 2.22 Verbreiterung reziproker Gitterpunktfiguren.48a). Dabei führt eine Verkipfung der Kristallite zu einer Verbreiterung symmetrischer Reflexe in ω -Richtung, da die Bragg-Bedingung für verschiedene Einfallrichtungen erfüllt wird. Die Verdrehung hat hingegen keinen Einfluss, da die Reflexion unabhängig vom Winkel Φ ist. Weiterhin kommt es auch zu Verbreiterungen durch eine Krümmung der Probe und durch die technisch bedingte Linienbreite der verwendeten Anlage, die jedoch erst bei geringen Reflexbreiten zum Tragen kommt.

Um die Halbwertsbreite zu bestimmen, muss eine Kurve durch die gemessene Intensitätsverteilung gelegt werden, welche die Form möglichst gut wiedergibt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass hohe Versetzungsdichten eher zu einer Gauss-förmigen Verbreiterung führen und bei geringeren Dichten ein Lorenz-förmiger Anteil dominiert. Realisiert ist dies in der sog. Pseudo-Voigt-Funktion nach [68].

$$P(x) = I_0 \cdot [\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)] \quad \eta \in [0, 1]. \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnet I_0 die maximale Intensität, $L(x)$ und $G(x)$ die Lorenz- bzw. Gauss-Verteilung und η die Gewichtung dieser. Die Verteilungen haben dabei diese Form:

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2\right) \quad , \quad (2.17)$$

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{\gamma^2 + (x-x_0)^2} \quad , \quad (2.18)$$

wobei x_0 die Position des Maximums angibt sowie σ und γ die volle Halbwertsbreite (HWB) enthalten als

$$\sigma = \frac{\text{HWB}}{2,35} \quad \& \quad \gamma = \frac{\text{HWB}}{2} \quad .$$

Im Zusammenhang mit der Halbwertsbreite stellt sich auch die Frage nach der Genauigkeit der Messungen. Für Positionsbestimmungen wurde σ aus Gleichung 2.17 Analyse der Reflexformequation.2.2.17 als Messgenauigkeit verwendet, was als konservative Abschätzung anzusehen ist. Für die Auswertung der Reflexform, wie sie z.B. zur Bestimmung der Stufenversetzungsdichte verwendet wird, wurde ein relativer Fehler von 3 % angenommen. Dieser ergibt sich aus der Streuung der Messwerte, wenn ein Reflex durch verschiedene Verfahren angenähert wird. Da die Halbwertsbreiten der in dieser Arbeit betrachteten Proben / Reflexe deutlich größer sind als die Auflösung des Diffraktometers, kann auf eine weitere Betrachtung der Messgenauigkeit verzichtet werden. Diese wird z.B. durch die Divergenz des Strahls und einen endlichen Akzeptanzwinkel des Detektors verringert, was allerdings erst bei der Untersuchung von Einkristallen zum Tragen kommt.

Analyse symmetrischer Reflexe

Wie in Abschnitt 1.3 Gitterfehlersection.1.3 beschrieben, führt die Verklippung der Kristallite zur Ausbildung von Schraubenversetzungen, deren Dichte umgekehrt aus der Verbreiterung symmetrischer Reflexe berechnet werden kann. Hierzu dient der Williamson-Hall-Plot (Abbildung 2.21 Schematische Darstellung eines Williamson-Hall-Plots.figure.caption.45), in dem die Halbwertsbreite über der Ordnung des Reflexes aufgetragen wird. Die Steigung einer Ausgleichsgeraden entspricht dann der mittleren Verklippung, aus der sich wiederum nach [28] die Schraubenversetzungsdichte N_S berechnen lässt:

$$N_S = \frac{a^2}{4,35 \cdot b_c^2} \quad . \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet a die mittlere Verklippung und b_c den Burgers-Vektor einer Schraubenversetzung. Weiterhin lässt sich aus dem Ordinatenschnittpunkt y_0 der Ausgleichsgeraden die laterale Kohärenzlänge berechnen, die für kleine Kristallite (<100 nm) deren lateraler Ausdehnung entspricht [69]:

$$d_{\text{lat}} = \frac{0,9}{2 \cdot y_0} \quad . \quad (2.20)$$

Analyse asymmetrischer Reflexe

Einen äquivalenten Einfluss hat die Verdrehung der Kristallite auf die HWB der Reflexe (hkl) mit $l = 0$. Diese sind zwar unter normalen Beugungsbedingungen nicht zu untersuchen, wohl aber unter streifendem Einfall oder in edge geometry. Analog zu den Überlegungen zu symmetrischen $00l$ Reflexen führt eine Verdrehung dazu, dass die Bragg-Bedingung für verschiedene Einfallswinkel erfüllt wird und der ω -Reflex damit eine Verbreiterung erfährt.

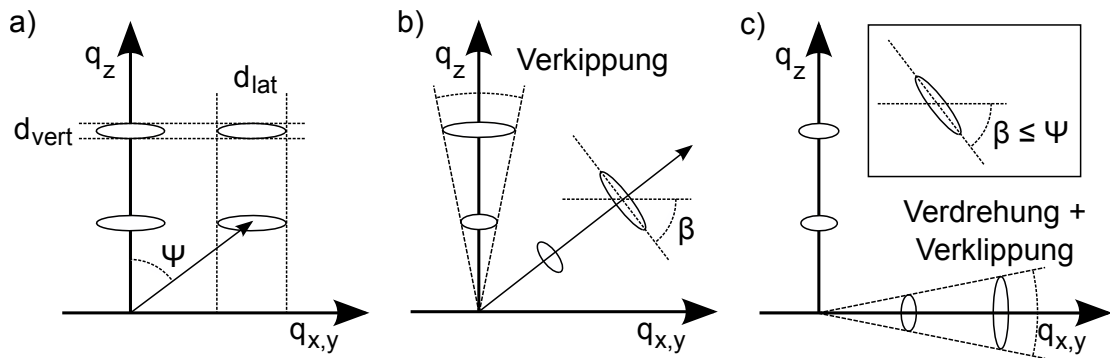


Abb. 2.22: Verbreiterung reziproker Gitterpunkte durch a) eine eingeschränkte Kohärenzlänge, b) Verklippung der Kristallite, c) Verdrehung der Kristallite. Sind die Kristallite verkippt und verdreht existiert ein Winkel β zwischen q_x und der Längsachse der Reflexe, der maximal der Verklippung der Netzebene entspricht.

Die asymmetrischen Reflexe mit $hkl \neq 0$ bzw. $h \neq 0$ erfahren sowohl eine Verbreiterung durch Schraubenversetzungen als auch durch die Stufenversetzungen. Dabei steigt der Einfluss der Stufenversetzungen mit dem Winkel α zwischen der Oberfläche und der beugenden Netzebene, was durch die Gleichungen 2.22 Analyse asymmetrischer Reflexe equation.2.2.22 berücksichtigt wird. Nach Srikant et al. [68] lässt sich die Stufenversetzungsdichte berechnen, wenn man die Halbwertsbreiten $W(\alpha)$ mehrerer Reflexe über den Winkel α aufträgt. Aus dem Wert der Funktion 2.23 Analyse asymmetrischer Reflexe equation.2.2.23 für $\alpha = 90^\circ$ lässt sich dann die Verdrehung und daraus die Stufenversetzungsdichte berechnen. Grundsätzlich muss dabei abgeschätzt werden, ob die Verkipfung und die Verdrehung unabhängig voneinander sind oder miteinander gekoppelt auftreten. Für AlN und GaN wurde festgestellt, dass der ungekoppelte Fall vorliegt [68, 70], so dass folgende Gleichung zur Modellierung der HWB in Abhängigkeit von α gilt:

$$W_1 = W_{\text{kipp}} = \arccos(\cos(\alpha)^2 \cos(W_0) + \sin(\alpha)^2) \quad (2.21)$$

$$W_2 = W_{\text{dreh}} = \arccos(\sin(\alpha)^2 \cos(W_z) + \cos(\alpha)^2) \quad , \quad (2.22)$$

wobei W_0 die HWB eines Reflexes mit $\alpha = 0^\circ$ bezeichnet und W_z die HWB bei $\alpha = 90^\circ$, die als Fitparameter dient. Durch eine einfache Faltung der Funktionen erhält man

$$W(\alpha) = (W_1^n + W_2^n)^{1/n} \quad \text{mit} \quad n \in [1, 2]. \quad (2.23)$$

Dabei wird durch n berücksichtigt, ob der Fit zur Bestimmung der HWB eher Gaussförmig ($n=1$) oder eher Lorenzförmig ($n=2$) ist. Basierend auf diesem Ansatz wurde von Heinke et al. [71] für GaN gezeigt, dass in guter Übereinstimmung auch lediglich der (302) Reflex ausgewertet werden kann. Es wurde gezeigt, dass die HWB eines Φ -Scans dem Wert der Ausgleichsfunktion bei 90° entspricht. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass nur ein Reflex zur Bestimmung der Stufenversetzungsdichte N_E untersucht werden muss. Die Stufenversetzungsdichte lässt sich nun nach

$$N_E = \frac{B_\Phi^2}{4,35 \cdot b_a^2} \quad (2.24)$$

berechnen, wobei B_Φ die Halbwertsbreite des Φ -Scans bezeichnet und b_a den Burgers-Vektor einer Stufenversetzung.

Reziproke Gitterkarten

Weitere Informationen über Schichtstapel, aber auch über Einzelschichten, können aus der Analyse reziproker Gitterkarten gezogen werden. Speziell aus Karten asymmetrischer Reflexe lässt sich leicht erkennen, ob ein Schichtstapel relaxiert oder verspannt zum Substrat vorliegt. Reflexe voll relaxierter Schichten liegen in diesen auf einer Geraden durch den Ursprung und Reflexe voll verspannter Schichten auf einer senkrechten Geraden untereinander.

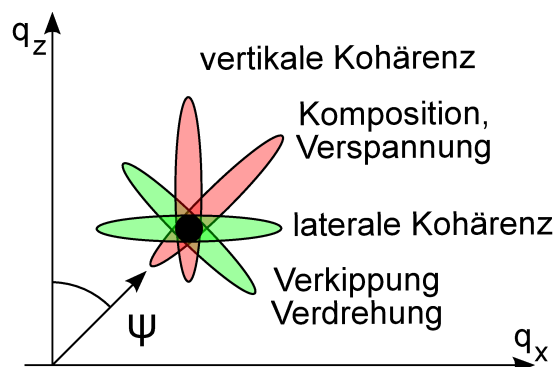


Abb. 2.23: Verbreiterung von Reflexen in reziproken Gitterkarten durch verschiedene Einflüsse.

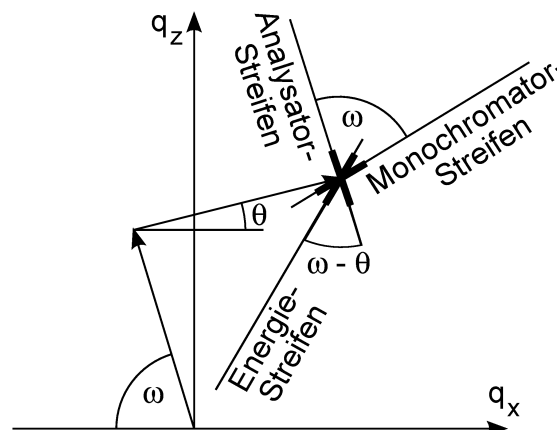


Abb. 2.24: Artefakte in reziproken Gitterkarten, bedingt durch Eigenschaften der verwendeten optischen Komponenten.

Weiterhin können aus der Betrachtung der Form einzelner Reflexe Rückschlüsse auf die kristalline Qualität gezogen werden. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.23 zu sehen. Wie bereits erwähnt, führt eine eingeschränkte laterale Kohärenzlänge zu einer Verbreiterung in der q_{xy} -Ebene. Eine Verbreiterung in q_z -Richtung erfolgt hingegen durch eine eingeschränkt vertikale Kohärenzlänge, die jedoch meist der Schichtdicke entspricht und daher wenig Einfluss hat.

Kompositionsunterschiede bei Mischkristallen und Änderungen in der Verspannung einer Schicht führen zu einer Verbreiterung entlang des Streuvektors, also in Richtung eines $2\theta/\omega$ -Scans. Orthogonal dazu erfolgt eine Verbreiterung durch die Verkipfung und Verdrehung der Kristallite [72].

Betrachtet man die RSM einer realen, nicht perfekten Schicht, wird der Reflex eine elliptische Form aufweisen. Liegt deren Hauptachse parallel zur q_x -Richtung, kann man davon ausgehen, dass die Verbreiterung nur durch die laterale Kohärenz bedingt ist und die Kristallite nicht verkippt sind. Liegen hingegen große Kristallite vor, die gegeneinander verkippt sind, ist die Verkipfung der Hauptgrund für die Verbreiterung und die Ellipse ist orthogonal zum Streuvektor orientiert. Aus dem Winkel zwischen Hauptachse und der q_x -Richtung lässt sich daher abschätzen, wodurch die Verbreiterung primär hervorgerufen wird.

Unter bestimmten Bedingungen kann es auch zum Auftreten streifenförmiger Verbreiterungen kommen, die das Bild verfälschen. Diese Artefakte rühren von den verwendeten optischen Elementen her, und werden daher z.B. als Analysator-Streifen (engl. analyser-streak) bezeichnet. Da der Analysator einen gewissen Akzeptanzwinkel hat, wird auch Strahlung detektiert, die nicht exakt unter dem Braggwinkel gestreut wurde. Dies bewirkt eine Verbreiterung in ω -Richtung. Weitere Streifen entstehen durch eine verbleibende Divergenz und Energiedivergenz des Monochromators (siehe Abbildung 2.24 Skizze Artefakte in RSMfigure.caption.50). Meistens werden diese Artefakte jedoch nur bei sehr scharfen Re-

flexen sichtbar und führen auch nur zu geringen Intensitäten, so dass sie nicht berücksichtigt werden müssen. Weitere Informationen zur Auswertung von reziproken Gitterkarten und speziell der Abschätzung von Kohärenzlängen, Verkipfung und Verdrehung sind in den Veröffentlichungen [60, 61, 72–74] zu finden.

Alternatives Mosaikmodell

Basierend auf dem Mosaikblockmodell wurde von Miceli et al. [75] ein Modell vorgeschlagen, in dem die Schicht ebenfalls aus einzelnen Kristalliten besteht, diese jedoch nur zueinander verdreht und nicht verkippt sind (Abbildung 2.25). Nötig wurde dies, da bei der Untersuchung von z.B. ErAs auf GaAs Rockingkurven gemessen wurden, die aus einem breiten, diffus gestreuten Teil und einem auflösungsbegrenzten, spekulären Anteil bestehen. Entsprechendes wurde auch von Heinke et al. an MBE hergestellten GaN-Proben beobachtet [76, 77].

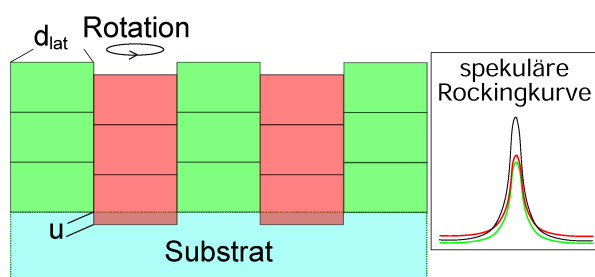
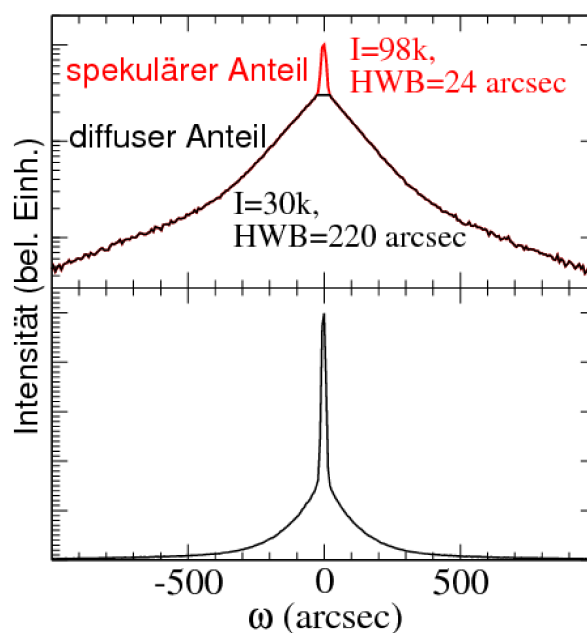


Abb. 2.25: Skizze zum alternativen Mosaikblockmodell. Verdrehung der Kristallite führt zu einer vertikalen Verschiebung. Entfernte Kristallite liefern scharfen Reflex und benachbarte ein diffuses Signal.

Abb. 2.26: Rechts: ω Scan einer Probe mit ausgeprägtem spekulärem Reflex. Darstellung in linearer und logarithmischer Skala. HWB unterscheidet sich drastisch, wenn der spekuläre Anteil ausgeschlossen wird.



Der spekuläre Reflex ist nicht durch das klassische Mosaikblockmodell zu erklären, so dass eine Quelle dafür gefunden werden musste. In Abbildung 2.27 sind $2\theta/\omega$ -Scans von Probe mit spekulärer Intensität zu sehen, die exakt auf dem spekulären Reflex und mit einem leichten ω -Offset aufgenommen wurden. Da die Schichtdickenfringes denselben Abstand haben, ist davon auszugehen, dass die Quelle der

spekulären Intensität im Bereich der Grenze zwischen Substrat und Schicht zu suchen ist.

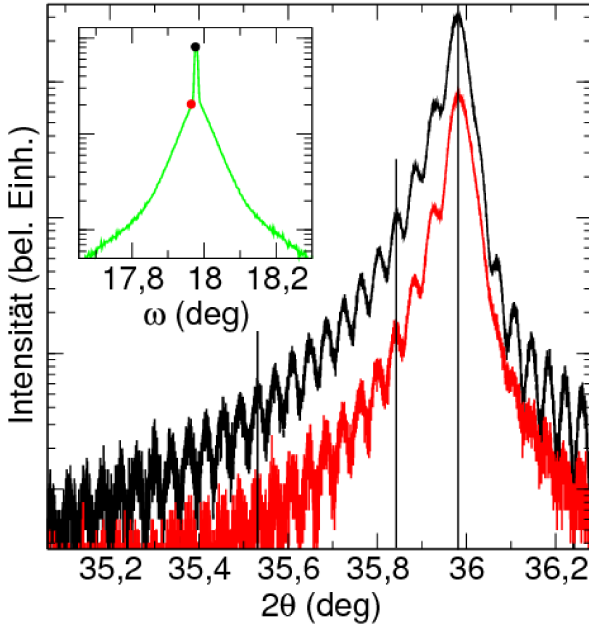


Abb. 2.27: $2\theta/\omega$ -Scans des 0002 Reflexes einer Probe mit ausgeprägter spekulärer Intensität. Als Einfügung ω -Scan des dargestellten Reflexes. Die Messungen wurden zum einen am Maximum (schwarz) und zum anderen mit einem ω -Offset neben dem spekulären Teil durchgeführt (rot). Die Position einiger Fringepeaks sind zur Übersicht mit senkrechten Linien markiert. Der Abstand dieser ist umgekehrt proportional zur Dicke der untersuchten Schicht (hier 270 nm). Da die Fringepeaks beider Kurven dieselbe Position haben, kann man davon ausgehen, dass die spekuläre Intensität ihren Ursprung an der Grenzfläche zum Substrat hat.

Von Miceli et al. wurde nun angenommen, dass sich, bedingt durch eine Rotation der Kristallite die Atome der Schicht in etwas unterschiedlichen Positionen zu den Atomen des Substrats befinden. Dies führt zu leicht unterschiedlichen Bindungslängen, die wiederum zu einer vertikalen Verschiebung Δu führen. Durch die Kristallstruktur ist die potentielle Rotation der Kristallite und damit auch die Verschiebung Δu jedoch stark eingeschränkt. Auf einer langen Skala finden sich also beliebig viele Kristallite mit identischer Rotation, die quasi als perfekter Kristall mit Lücken betrachtet werden können. Die Lücken sind wiederum von Kristallen gefüllt, die um Δu verschoben sind. Beugung an einem dieser perfekten Kristalle liefert nun einen sehr scharfen Reflex, der zwar mit den Reflexen anderer Kristallite interferiert, aber auf Grund der kleinen Phasendifferenz nicht ausgelöscht wird. Dies erklärt den scharfen Reflex, obwohl die Schicht aus kleinen Kristalliten aufgebaut ist. Die diffuse Verbreiterung lässt sich zum einen durch eine eingeschränkte Kohärenzlänge und zum anderen durch Wechselwirkungen benachbarter Kristallite erklären. Hierbei muss zwischen einer starken und einer schwachen Unordnung unterschieden werden, die den Term $e^{-Q_z^2 \sigma^2(\infty)}$ in der folgenden Gleichung 2.27 Alternatives Mosaikmodellequation.2.2.27 konvergieren lässt.

Zu beschreiben ist die Intensitätsverteilung durch folgende Gleichung.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (2\pi n_A b)^2 A_{\text{ir}} \cdot \frac{\sin^2(N_z Q_z c/2)}{\sin^2(Q_z c/2)} \cdot [\Gamma_{\text{spec}}(\mathbf{Q}) + \Gamma_{\text{diff}}(\mathbf{Q})] \quad (2.25)$$

Dabei bezeichnet A_{ir} die beleuchtete Fläche, die n_A Atome enthält, und b die Länge des Streuvektors. Der erste Ausdruck gibt somit die Gesamtintensität I_0 an. Der zweite Ausdruck beschreibt die Beugung an mehreren Kristalliten nach dem Huygensschen Prinzip. Dabei bezeichnet N_z die Anzahl der Netzebenen im Abstand c , \mathbf{Q} den Streuvektor mit den Komponenten \mathbf{Q}_z und \mathbf{Q}_p entlang der Ebenennormalen und in der Ebene.

Die Beiträge der Kristallite mit verschiedener Rotation wird durch,

$$\Gamma_{\text{spec}}(\mathbf{Q}) = e^{(-Q_z^2 \sigma^2(\infty))} \delta(\mathbf{q}_p) \quad (2.26)$$

und

$$\Gamma_{\text{diff}}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}_p \cdot \mathbf{r}} [e^{-Q_z^2 \sigma^2(\mathbf{r})} - e^{-Q_z^2 \sigma^2(\infty)}] \quad (2.27)$$

beschrieben. Der spekuläre Anteil wird dabei durch Γ_{spec} beschrieben, das die langreichweitige Ordnung ausdrückt. Auf Grund der Kristallstruktur ist die Rotation und damit auch die maximale vertikale Verschiebung $\Delta u = \sigma^2(\infty)$ eingeschränkt.

Der diffus gestreute Anteil wird durch Γ_{diff} beschrieben, dem eine gaussförmige Verteilung der Rotationen der Kristallite auf kurzer Skala zu Grunde gelegt wurde, wobei \mathbf{r} den Abstand zwischen zwei betrachteten Kristalliten bezeichnet. Um die exakte Form des diffus gestreuten Anteils zu berechnen, wird von Micheli et al. eine Fallunterscheidung vorgenommen, ob die Rotation mit \mathbf{r} immer weiter zunimmt (starke Unordnung) oder in Sättigung geht (schwache Unordnung). Im ersten Fall wird der Term $e^{-Q_z^2 \sigma^2(\infty)} \ll 1$, und im zweiten Fall ist die mittlere Verschiebung $\Delta u = 0$, so dass der Term $e^{-Q_z^2 \sigma^2(\infty)} = 1$ wird.

Da im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter auf die exakte Form der Kurve eingegangen wird, kann auf eine ausführliche Diskussion des Modells verzichtet werden. Wichtig ist jedoch die zentrale Annahme, dass die Kristallite nur gegeneinander rotiert sind und so zur beobachteten spekulären Intensität führen.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Steigung der Ausgleichsgeraden weiterhin als mittlere Verkipfung der Kristallite interpretiert werden darf und damit auch die Berechnung der Schraubenversetzungsdichte nach Gleichung 2.19 Analyse symmetrischer Reflexe equation.2.2.19 noch zulässig ist. Generell stellt die Steigung eine bessere Messgröße als z.B. nur die HWB des 0002 Reflexes dar, da durch die Verwendung mehrerer Reflexe Messfehler ausgeglichen werden. Weiterhin ist die Steigung abhängig von der Kristallqualität, da größere Kristallite und geringerer vertikale Verschiebungen zu künstlichen Netzebenen führen, die weniger stark geneigt sind. Daher entspricht die nach Gleichung 2.19 Analyse symmetrischer Reflexe equation.2.2.19 zu berechnende Größe zwar nicht unbedingt der Schraubenversetzungsdichte, ist aber dennoch eine gute Messgröße für die Kristallqualität und könnte als vertikale Homogenität bezeichnet werden. Der Einfachheit halber wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit der Begriff Schraubenversetzungsdichte (SDD) verwendet.

2.3 Analysemethoden

2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

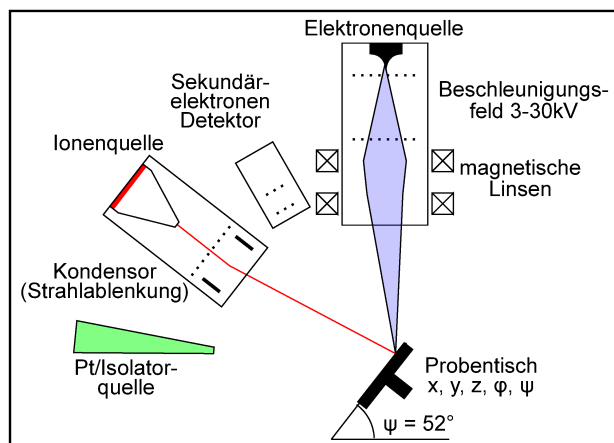


Abb. 2.28: Prinzipieller Aufbau des Rasterelektronenmikroskops mit fokussierter Ionenstrahlanlage und Quelle zur Deposition von Pt und Isolator. Der Elektronenstrahl wird durch magnetische Linsen fokussiert und über die Probe gerastert. Diese kann in 3 Richtungen verfahren (x, y, z), rotiert (Φ) und verkippt (Ψ) werden.

Eine schnelle Methode zur Abbildung von Oberflächen über einen großen Längenskalenbereich (10^{-3} - 10^{-8} m) stellt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder (SEM engl. scanning electron microscopy) dar. In Abbildung 2.28 Skizze Rasterelektronenmikroskopfigure.caption.54 ist ein prinzipieller Aufbau zu sehen. Zur Abbildung wird die Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die gestreuten Elektronen von einem ortsfesten Detektor detektiert. Um zusätzliche Streuungen der Elektronen zu vermeiden, befindet sich die Probe in einem Hochvakuum von ca. $2,5 \cdot 10^{-9}$ bar. An der Kathode der Elektronenquelle werden durch Feldemission oder eine Glühkathode freie Elektronen erzeugt, die durch eine Spannung von 3 - 30 kV beschleunigt werden. Durch geeignete Magnetfelder wird der Elektronenstrahl fokussiert und so abgelenkt, dass die Probe abgerastert wird, wobei eine Auflösung im Nanometerbereich erreicht werden kann. Auf diese Weise lassen sich bis zu 500 000-fache Vergrößerungen erzielen. Abhängig von der Beschleunigungsspannung und dem Material dringen die Elektronen nur wenige Nanometer tief in das Material ein und wechselwirken dort mit diesem. Neben einer direkten Rückstreuung der Elektronen werden weiterhin Sekundärelektronen mit einigen eV Energie und Photonen erzeugt, die je nach Anwendung detektiert werden. Die gängigste Form der Abbildung erfolgt durch Sekundärelektronen (SE), die primär die Topologie der Oberfläche abbilden. Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen dabei dunkler, wobei aber oftmals nicht eindeutig festgestellt werden kann, ob eine Struktur konvex oder konkav ist. Aufschluss geben daher Bilder, die unter einem schräg einfallenden Elektronenstrahl aufgenommen werden und als Vogelperspektive oder (engl. Birds Eye View) bezeichnet werden. Das Bild wird weiterhin auch durch Aufladungseffekte und Streuung an Kanten beeinflusst, die eine Abbildung atomarer Stufen ermöglichen. Die Aufladungseffekte stellen hingegen bei schlecht leitenden / isolierenden Materialien ein Problem dar, da sie zu Fehlinterpretationen der Topologie führen können und die maximal mögliche Vergrößerung begrenzen. Die Rückstreuung der Elektronen ist abhängig von der Ordnungszahl der streuenden Ato-

me und ermöglicht somit materialsensitive Bilder aufzunehmen. Die Auflösung der mittels Rückstreuung aufgenommenen Bilder (BSE engl. back scattered electrons) ist allerdings deutlich geringer und ebenfalls ist bei der Interpretation die Topologie zu beachten.

Photonen werden für die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) genutzt, die ebenfalls Aussagen über die Materialverteilung zulässt, indem die in Kapitel 2.2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung subsection.2.2.1 beschriebene charakteristische Röntgenstrahlung analysiert wird. Werden hingegen Photonen zwischen dem infraroten und ultravioletten Bereich analysiert, spricht man von Kathodolumineszenz, durch welche die elektronische Konfiguration der Probe untersucht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur Sekundärelektronen zur Bildgebung verwendet, so dass auf eine detailliertere Beschreibung der anderen Abbildungsverfahren verzichtet wird.

Die hier verwendete Anlage FEI Nova Nano Lab 2000 ermöglicht eine Verkipfung der Probe von -15° bis 60° und ist weiterhin mit einer Fokussierten Ionenstrahl Anlage (FIB engl. focussed ion beam) ausgestattet. Diese ermöglicht, mit Hilfe von beschleunigten, fokussierten Gallium-Ionen die Probe abzubilden, aber vor allem diese zu strukturieren. Auf Grund der großen Masse der Ga-Ionen erfolgt die Ablenkung dieser nicht durch Magnetfelder, sondern durch elektrische Felder im Kollimator. Einerseits lassen sich durch Materialabtrag Strukturen von einigen 10 nm Größe herstellen und andererseits lassen sich durch die Verwendung von gasförmigen Reagenzien Metalle wie Platin und Isolatoren abscheiden. Dies ermöglicht die Herstellung von dünnen Proben für Untersuchungen im TEM (TEM-Lamellen), Mikrosäulen für PL-Untersuchungen oder die Deposition von sehr kleinen elektrischen Kontakten.

2.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie oder kurz AFM (engl. atomic force microscopy), bezeichnet ein Verfahren zur topologischen Abbildung von Oberflächen, bei dem diese zeilenweise vermessen werden. Die vertikale Auflösung liegt dabei im Sub-Angströmbereich, wobei auch Strukturen von einigen Mikrometern vermessen werden können. Die laterale Auflösung ist ebenfalls von der verwendeten Anlage abhängig und kann im Bereich von einigen Angström liegen, so dass atomare Strukturen aufgelöst werden können.

In Abbildung 2.29 Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. figure.caption.55 ist der prinzipielle Aufbau eines Rasterkraftmikroskops zu sehen. Kernstück ist eine an der Spitze nur wenige Nanometer dicke Messspitze, die sich am Ende eines freistehenden Steges befindet (Abbildung 2.30 REM Aufnahme einer AFM-spitze figure.caption.55). Dieser besitzt eine reflektierende Rückseite, so dass ein exakt positionierter Laserstrahl gut auf einen zweiteiligen Photodetektor reflektiert wird. Weiterhin besteht der Aufbau aus einem Piezokristall, der sowohl zur Positionierung in der x-y-Ebene als auch zur Nachführung der z-Position dient. Weiterhin besteht der Aufbau aus einer Mechanik und einem Mikroskop zur groben Positionierung der Probe und einem PC zur Steuerung.

Zur Messung wird der Steg nahe seiner mechanischen Eigenfrequenz angeregt, die je nach Form und Material zwischen 50 kHz und 400 kHz liegt und dann bis auf einige Nanome-

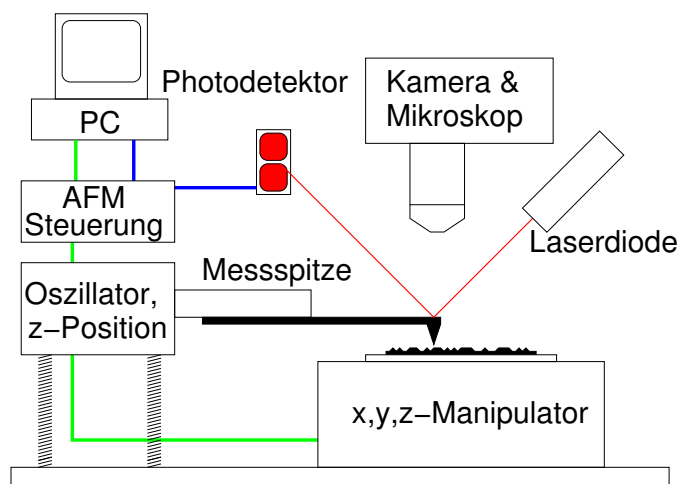


Abb. 2.29: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

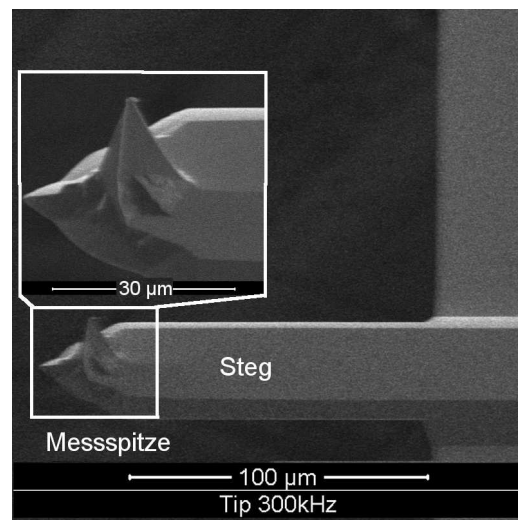


Abb. 2.30: REM Aufnahme einer Messspitze mit anhaftendem Partikel.

ter an die Oberfläche herangebracht. Ab einem gewissen Abstand wirkt auf die Spitze die van der Waalskraft, die zu einer Dämpfung der Schwingung und einer Verschiebung der Eigenfrequenz führt. Dies bewirkt, bei konstanter Anregung, eine Verringerung der Amplitude, welche durch einen am Steg reflektierten Laserstrahl detektiert wird. Durch eine Rückkopplungsschleife wird der Abstand zwischen Spitze und Probe so geändert, dass die ursprüngliche Amplitude wieder erreicht wird. Diese dient dabei ebenfalls als Messsignal für das Höhenprofil.

Generell kann das AFM in zwei Modi betrieben werden, je nachdem ob die Spitze am unteren Umkehrpunkt die Oberfläche berührt (intermittent contact) IC-AFM oder ob die Spitze nur an die Oberfläche angenähert wird (non contact) NC-AFM. Der Vorteil des IC-AFM liegt in einem größeren Signal für die Rückkopplungsschleife, was die Auswertung erleichtert. Im berührungsfreien Modus lassen sich hingegen auch Proben wie Proteine untersuchen, die durch die Spitze geschädigt würden und zum anderen wird die Messspitze geschont, was zu einer höheren Lebensdauer und einer besseren lateralen Auflösung führt. Eine weitere spezielle Methode ist die MFM (magnetic force microscopy), bei der mit einer magnetischen Spitze Domänen entsprechender Polarität abgebildet werden können. In dieser Arbeit wurden die Proben nur in NC-Modus vermessen, so dass auf die anderen Methoden nicht weiter eingegangen wird.

Je nach Rauheit der Oberfläche müssen die Betriebsparameter individuell gewählt werden. Neben der Messspitze müssen die genaue Anregungsfrequenz, der mittlere Abstand zur Oberfläche und die Verstärkung des Rückkopplungssignals für jede Messung eingestellt werden. Weiterhin können die Fläche der Messung, die Auflösung, die Messgeschwindigkeit und die Neigung der Probe eingestellt werden. Insbesondere bei sehr glatten Proben

besteht die Schwierigkeit darin die Spitze so nahe an die Oberfläche zu bringen, dass sie diese nicht berührt aber dennoch genug mit dieser wechselwirkt, damit auch geringe Höhenunterschiede dargestellt werden. Weiterhin muss die Verstärkung so gewählt werden, dass zwar alle Höheninformationen berücksichtigt werden aber die z-Position nicht zu stark korrigiert wird. Aufgenommene Höhenprofile werden im Nachhinein noch bearbeitet, um Darstellungsfehler zu entfernen und um Biegungen der Oberfläche auszugleichen, die auf Fehler der Höhennachführung zurückzuführen sind. Bei diesen Korrekturen ist jedoch zu beachten, dass keine realen Informationen über die Morphologie entfernt werden und so z.B. zu geringe Rauheiten gemessen werden. Ein weiteres Problem stellt die Messspitze selber dar, da sich diese mit der Zeit abnutzt und sich Partikel anlagern, so dass sich ihre Form verändert. Bei der Untersuchung kleiner Strukturen wird dann nicht mehr direkt die Oberfläche, sondern die Spitze selbst abgebildet. Dies zeigt sich darin, dass z.B. Inseln immer eine dreieckige Form haben, obwohl sie rund sind. Ein weiteres Problem sind periodisch auftretende Sprünge der z-Position, welche als atomare Kanten identifiziert werden können. Die Aufnahmen des hier verwendeten AFM müssen daher immer kritisch hinterfragt werden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht es, kristalline Proben mit atomarer Auflösung zu untersuchen. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2.31 Skizze Transmissionselektronenmikroskopfigure.caption.56 zu sehen. Durch eine Elektronenquelle wie eine Glühwendel oder eine Feldemissionskanone (FEG) werden freie Elektronen erzeugt, die durch eine Hochspannung von bis zu 400 kV beschleunigt werden, so dass sie eine Wellenlänge im Bereich Pikometer haben. Dabei richtet sich die Beschleunigungsspannung nach der Art und Dicke der Probe so wie nach der Untersuchungsmethode. Durch magnetische Linsen wird der Elektronenstrahl im klassischen TEM parallelisiert und auf die Probe fokussiert. Diese befindet sich auf einem gekühlten Probenhalter und darf in der Regel nur einige 10 nm dick sein, um Absorptionen zu vermeiden. An den Atomkernen der Probe werden die Elektronen gebeugt und durch die erste Objektivlinse wird ein erstes Bild der Probe erzeugt. Unterhalb der ersten Bildebene befinden sich weitere elektromagnetische Linsen, die das Bild der Probe weiter vergrößern. Zur Darstellung der Probe dient dann ein Fluoreszenzschirm oder eine CCD Kamera.

Im Falle kristalliner Proben ist es ebenfalls möglich, das Beugungsbild der Probe abzubilden und so Informationen über die Kristallsymmetrie zu erhalten. Auf Grund spezieller Streuprozesse bewirken Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur, also Gitterfehler, zum Teil eine erhöhte Beugung der Elektronen in Reflexe höherer Ordnung. Dies eröffnet die Möglichkeit, bestimmte Gitterfehler sichtbar zu machen, indem zur Bilderzeugung nur Elektronen verwendet werden, die stark gestreut wurden. Für diese als Dunkelfeld Aufnahmen bezeichneten Bilder wird mit Hilfe einer Lochblende in der ersten Beugungsebene nur ein Reflex ausgewählt, der zur Bilderzeugung dient. Im Vergleich mit Hellfeld Aufnahmen, die auf einer Vielzahl von Reflex beruhen, lassen sich so Gitterfehler charakterisieren.

Eine erweiterte Form ist die Raster-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (STEM engl.

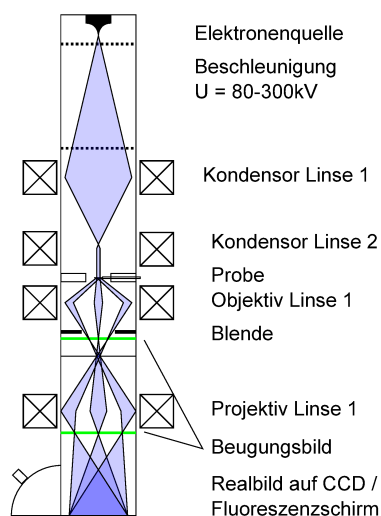


Abb. 2.31: Prinzipieller Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

scanning transmission electron microscopy). Hierbei wird die Probe mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl abgerastert, der einen minimalen Durchmesser von bis zu 0,06 nm hat. Die gestreuten Elektronen werden dann durch ringförmige Detektoren in der Beugungsebene detektiert, die als HAADF Detektoren (engl. high angular annular dark field) bezeichnet werden. Da die Streuung der Elektronen auch von der Kernladungszahl der Atome abhängt, lassen sich so chemische Analysen mit atomarer Auflösung durchführen. Für diese als Z-Kontrast bezeichneten Messungen ist es jedoch wichtig, dass die Proben sehr dünn sind, was einen hohen Anspruch an die Probenpräparation darstellt.

Ein weiteres Problem des TEM ist, dass durch Magnete nur konvexe Linsen realisiert werden können. Wie in der klassischen Optik haben diese Linsenfehler, die zu sphärischer und chromatischer Aberration führen. Dies führt dazu, dass das Auflösungsvermögen verringert ist, da die Fehler nicht durch konkave Linsen ausgeglichen werden können. Mittlerweile existieren jedoch Systeme, wie das in der AG Rosenauer zur Verfügung stehende TITAN 80/300, das diese Fehler durch einen sogenannten Korrektur ausgleicht und somit Bilder von sehr hoher Auflösung ermöglicht.

Da TEM-Untersuchungen in dieser Arbeit nur am Rande stattgefunden haben, ist die Beschreibung sehr kompakt gehalten. Für ausführliche Informationen sei daher auf weiterführende Literatur [78, 79] verwiesen.

2.3.4 Optische Messverfahren

Reflektometrie

Die Methode der Reflektometrie beruht darauf, dass Licht an Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes reflektiert wird. Beträgt der Gangunterschied gerade ein ganzzahliges Vielfaches m der betrachteten Wellenlänge λ , kommt es zu einer

konstruktiven Interferenz. Bei senkrechtem Einfall gilt somit :

$$2 d_L n_L = m \cdot \lambda \quad \Rightarrow \quad d = \frac{\lambda}{2 \cdot n_L} \quad \text{mit } m = 1, \quad (2.28)$$

wobei d_L die Dicke der Schicht bezeichnet und n_L den Brechungsindex des betrachteten Materials. Während des MOVPE-Wachstums wird die Reflektometrie daher eingesetzt, um die Wachstumsrate in situ zu bestimmen. Dazu wird die von der Probe reflektierte Intensität über die Zeit aufgetragen und aus der zu beobachtenden Oszillation die Schichtdickenzunahme bestimmt. Weiterhin können aus der Veränderung der Amplitude Rückschlüsse auf die Rauheit der Schicht oder die Bildung von Metalltröpfchen auf der Oberfläche gezogen werden. Ein Aufrauen bewirkt dabei ein generelles Absinken der Reflektivität, wohingegen lokale Unterschiede der Schichtdicke zu einer Abnahme der Amplitude führen, wobei die mittlere Lage der Kurve konstant bleibt. Die Bildung von metallischen Tröpfchen führt ebenfalls zu einer geringeren Reflektivität, wobei das Absinken meistens deutlich schneller ist.

Ex situ wird meist die Weißlicht-Reflektometrie eingesetzt, bei der die reflektierte Intensität mehrerer Wellenlängen betrachtet wird. Aus dem Spektrum kann dann die Schichtdicke lokal sehr genau bestimmt werden. Dazu ist es jedoch wichtig, dass der wellenlängenabhängige Brechungsindex und bei Schichtsystemen die Dicke des Pseudosubstrates bekannt sind.

Photolumineszenz

Eine Methode, um insbesondere optisch aktive, aber auch reine Halbleiterschichten mit direkter Bandlücke zu charakterisieren, sind Lumineszenzmessungen. Hierzu werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt und emittieren bei der folgenden Rekombination mit dem zuvor erzeugten Loch ein Photon, dessen Energie der Bandlücke entspricht. Die Anregung kann hierbei durch einen Laser, einen Elektronenstrahl oder durch Röntgenstrahlung erfolgen. Essentiell ist hierbei, dass die Energie der Anregungsquelle größer als die Bandlücke des untersuchten Materials ist. Je nach Anregung spricht man von Photolumineszenz (PL), Kathodolumineszenz (CL) oder Röntgenfluoreszenz. Um Aufschlüsse über die Probe zu erhalten, wird das emittierte Licht durch ein Spektrometer analysiert, um dann einzelnen Intensitätsmaxima eine Quelle zuzuordnen. Als erste Quelle ist der direkte Übergang zwischen Leitungs- und Valenzband zu nennen, dessen Energie der Bandlücke entspricht. Je höher die kristalline Qualität des Materials ist, desto intensiver ist auch die Lumineszenz, da es umgekehrt an Gitterfehlern zu einer nicht strahlenden Rekombination von Elektron und Loch kommen kann. Weiterhin führen Mikrospannungen zu einer Modulation der Bandlücke, so dass die Linie breiter wird. Bestimmte Gitterfehler, wie z.B. Ga-Vakanzen und Verunreinigungen durch Kohlenstoff in GaN, führen hingegen zu strahlenden Übergängen, die sich als gelbe Defektlumineszenz zeigen. Das größte Augenmerk liegt jedoch in der Regel auf der Lumineszenz, die von optisch aktiven Regionen wie Quatenfilmen und Quantenpunkten hervorgerufen werden. Durch die Wahl der Materialkomposition und durch den mit der Reduktion der Dimension einhergehende Ladungseinschluss werden die Ladungsträger in dieser Region lokalisiert, was dazu führt, dass sich

die Übergangswahrscheinlichkeit erhöht.

In der Arbeitsgruppe steht ein PL-Aufbau zur Verfügung, der als Anregungsquelle einen HeCd-Laser besitzt, der Licht mit einer Energie von 3,815 eV emittiert, was einer Wellenlänge von 325 nm entspricht. Diese Energie reicht folglich nicht aus, um Elektronen im AlN in das Leitungsband anzuregen und so den Bandkantenübergang bei 6,2 eV bzw. 208 nm für Bulkmaterial [80] und dicke Schichten [81] sichtbar zu machen. Weiterhin ist es schwierig, die Lumineszenz von GaN Quantenpunkten zu analysieren, da das Spektrum des Lasers auch Ausläufer zu geringeren Energien hat, die nicht von der AlN-Probe absorbiert werden und so eine zu erwartende Lumineszenz zwischen 3,3 eV und 3,6 eV überlagern [82–84].

Kathodolumineszenz

Durch die Methode der Kathodolumineszenz lassen sich in Verbindung mit einem REM lokal aufgelöste Messungen durchführen, so dass einzelne Emissionen bestimmten Regionen wie Stufenkanten, Rissen oder anderen dreidimensionalen Strukturen zugeordnet werden können. Da diese Methode jedoch nicht in Bremen zur Verfügung steht, wurde nur an einer Probe eine Messung durch Christian Tessarek am Max-Planck-Institut für die Physik des Lichts, Erlangen durchgeführt. Da der verwendete Detektor jedoch nur bis 300 nm empfindlich ist, konnte auch hier keine direkte Lumineszenz des Bandüberganges detektiert werden.

2.3.5 Bestimmung der Kristallpolarität

Wie in Abschnitt 1.2 Materialsystem der Gruppe-III-Nitridesection.1.2 beschrieben, besitzt AlN eine polare Achse entlang der *c*-Richtung. Je nachdem ob die senkrechten Bindungen von einem Metallatom zu einem Stickstoffatom verlaufen oder umgekehrt, spricht man von Metall-polarem oder N-polarem Material. Auf Grund der unterschiedlichen elektronischen Konfiguration wirkt sich die Polarität stark auf die Leistungsfähigkeit optoelektronischer Bauelemente aus. Es ist daher von großem Interesse, die Polarität des Materials zu bestimmen. Hierzu kann zum einen die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet werden, bei der durch kovergente Elektronenstrahl-Beugung (CBED) die Polarität bestimmt werden kann. Dieses für GaN etablierte Verfahren ist jedoch für AlN deutlich aufwändiger, da die Differenz der Atommassen von Aluminium und Stickstoff geringer ist und der Kontrast damit geringer ausfällt. Erfolgreich wurde diese Technik jedoch von Wu et al. [85] und Jasinski et al. [32] zur Bestimmung der Polarität von Inversionsdomänen verwendet. Ebenfalls wurde CBED von Küller et al. [86] eingesetzt, um Inversionsdomänen zu untersuchen. Weiterhin wurde gezeigt, dass auf Grund der geringeren Wachstumsrate N-polare Bereiche große Löcher in der Oberfläche bilden bzw. Al-polare Regionen als erhabene Inseln von einigen 10 nm Höhe erscheinen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Polarität stellt nasschemisches Ätzen dar. Für GaN ist bekannt, dass Metall-polares Material schneller wächst und gegenüber ätzen in KOH Lösung deutlich stabiler ist. Von Jasinski et al. [32] wurde gezeigt, dass dies auch für

AlN gilt. In der Arbeit wurden 500 nm dicke AlN Schichten mittels TEM untersucht und einzelne Bereiche mittels CBED als Metall-polare Inversionsdomänen identifiziert. Durch nachfolgendes Ätzen für 30 s in 50 %-iger KOH-Lösung bei 80 °C, wurden N-polare Bereiche fast vollständig entfernt und Metall-polare Bereiche nur minimal angegriffen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde auf eine Bestimmung der Polarität mittels TEM verzichtet und stattdessen die Oberflächenmorphologie nach einer Behandlung mit heißer KOH-Lösung untersucht. Wie in Abbildung 2.32 REM-Aufnahme Ätztestfigure.caption.60 zu sehen, wurde die Oberflächenmorphologie nicht beeinflusst und auch die Rauheit bleibt konstant. Zu erkennen ist hingegen, dass unregelmäßige Kristalle, die vermutlich an Verunreinigungen des Substrats entstehen, entfernt werden. Das entstehende Loch wird dann aufgeweitet und erhält eine hexagonale Form, da die Ätzrate von der Kristallrichtung abhängig ist. Eine entsprechende Aufweitung wurde auch an den kleinen Löchern beobachtet, wie sie in den Abschnitten 4.2 Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Parametersection.4.2 und 5.2 Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Parametersection.5.2 gezeigt werden. Es ist also davon auszugehen, dass die Schichten Al-polar sind und keine Inversionsdomänen besitzen, die die Oberfläche erreichen.

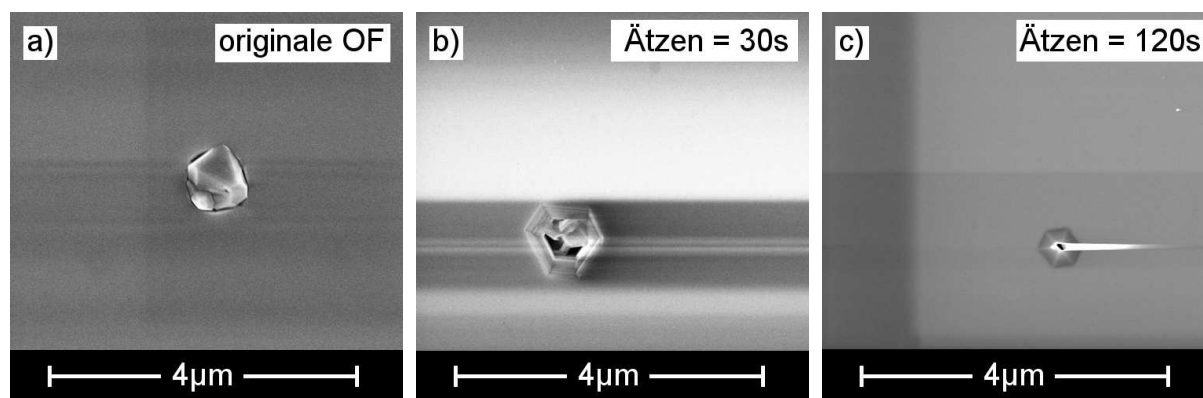


Abb. 2.32: REM-Aufnahmen von einer Probe nach Ätzen in KOH-Lösung. a) Direkt nach Wachstum, b) Probe nach 30 s ätzen, c) Probe nach 120 s ätzen

Kapitel 3

Bestimmung von Versetzungsdichten

Für die Herstellung elektrisch betriebener Bauelemente ist es wichtig, Substrate mit einer möglichst geringen Dichte an Versetzungen zu erhalten, da es an diesen zu nichtstrahlender Rekombination kommen kann und die Leitfähigkeit eingeschränkt ist. Für die Optimierung des Wachstums ist es somit von Interesse abzuschätzen, welchen Einfluss einzelne Parameter auf die Versetzungsdichten haben. Da eine direkte Bestimmung, z.B. mittels TEM, für eine große Menge an Proben nicht praktikabel ist, gibt es einige Ansätze, die Versetzungsdichte durch HRXRD-Messungen abzuschätzen. Dabei besteht jedoch das Problem, dass die Dichte in der Regel überschätzt wird und mehrere überlagerte Effekte zur Verbreiterung der Reflexe führen. Im folgenden Kapitel soll daher anhand einiger Proben aufgezeigt werden, welche Probleme auftreten und inwieweit eine Abschätzung von Versetzungsdichten für AlN-Schichten aus HRXRD-Messungen möglich ist.

3.1 Auswertung symmetrischer und asymmetrischer Reflexe

Generell führen alle Formen von Gitterfehlern zu einer Verbreiterung der Röntgenreflexe, wobei der Einfluss von der Art des Fehlers und auch dem betrachteten Reflex abhängt. Wie im Abschnitt 2.2.4 Auswertungsmöglichkeiten der Röntgenmessungen subsection.2.2.4 beschrieben, wurden alle Messkurven mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion 2.16 Analyse der Reflexform equation.2.2.16 analysiert, um die Halbwertsbreite zu bestimmen. Diese wurden dann direkt zur weiteren Auswertung verwendet oder für die Berechnung der Messgenauigkeit bei Positionsbestimmungen verwendet.

Symmetrische Reflexe

In Abbildung 3.1 Exemplarischer WH-Plot figure.caption.62 ist ein Williamson-Hall-Plot für einige Proben dargestellt, die sich stark in ihrer Qualität unterscheiden. Zum einen ist zu erkennen, dass die HWB in deutlich verschiedenen Bereichen liegen und zum anderen, dass

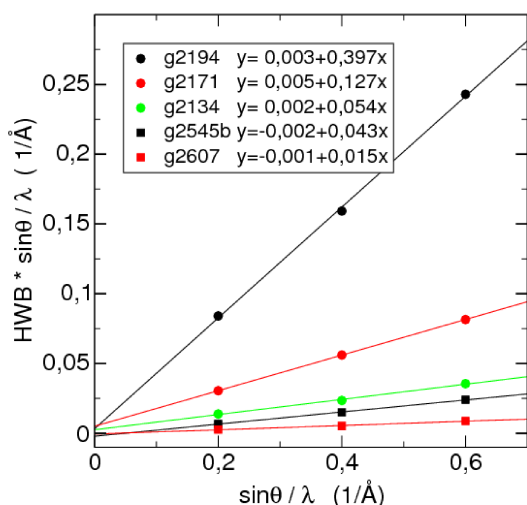


Abb. 3.1: Williamson-Hall Plot exemplarischer Proben, die im gepulsten Modus (Punkte) und kontinuierlichen Modus (Quadrate) hergestellt wurden.

g2294: TMAI Start, g2171: NH₃ Start, g2134: ausgeprägter spekulärer Reflex. g2545b: Substrat 0° Fehlschnitt, g2607: 0,8° Fehlschnitt.

die Steigung ebenfalls deutlich variiert. Weiterhin ist festzustellen, dass die Ausgleichsgerade für einige Proben einen Ordinatenschnittpunkt kleiner Null hat. Dieser ist jedoch nach [69] umgekehrt proportional zur Größe der Kristallite, so dass ein negativer Wert keinen Sinn ergibt. Der Wert kann aber in der Weise interpretiert werden, dass die Kristallite größer sind als durch das Modell zulässig und somit eine Größe ≥ 100 nm haben.

Für die im gepulsten Wachstumsmodus hergestellten Proben (Punkte) ist zu erkennen, dass der Wachstumsstart mit TMAI-Puls zu kleineren Kristalliten führt, die stärker gegeneinander verkippt sind als bei einem Wachstumsstart mit NH₃-Puls. Die Probe g2134, die einen ausgeprägten spekulären Reflex im ω -Scan zeigt, hat eine noch geringere Steigung, was die Annahme unterstützt, dass die Kristallite hier nur verdreht und nicht gegeneinander verkippt sind.

Für die im kontinuierlichen Wachstumsmodus hergestellten Proben ist zu erkennen, dass ein Wachstum auf einem Substrat mit leichtem Fehlschnitt sowohl zu geringeren HWB als auch zu kleineren Verkipnungen führt.

Aus der Steigung lässt sich nach Gleichung 2.19 Analyse symmetrischer Reflexe equation.2.2.19 die Schraubenversetzungsdichte (SDD) berechnen, da diese mit der Verkippfung der Kristallite korreliert ist. Diese Form der Auswertung wurde auch für die Proben mit spekulärer Intensität verwendet, auch wenn dies, wie im Abschnitt 2.2.4 Alternatives Mosaikmodell section*.51 diskutiert, nur eingeschränkt gültig ist. Dies ist sinnvoll, da die SDD eine gut vergleichbare Größe ist, wenn der spekuläre Anteil bei der Bestimmung der HWB nicht berücksichtigt wird.

Asymmetrische Reflexe

In der Literatur wird meist die ω -HWB des 10 $\bar{1}$ 2 Reflexes angegeben, um die Qualität der Proben zu vergleichen. Die entsprechende Netzebene schließt jedoch nur einen Winkel von 40,2° mit der Oberfläche ein, so dass die Verbreiterung durch eine Verdrehung der Kristallite noch recht gering ist. Vorteilhaft gegenüber dem 30 $\bar{3}$ 2 Reflex ist die deutlich höhere

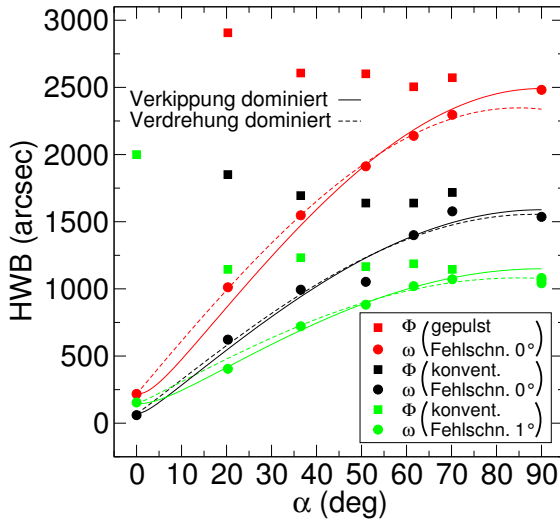


Abb. 3.2: Auftragung der HWB verschiedener Reflexe gegen den Winkel α zwischen Netzebene und Oberfläche. Als Quadrate HWB des ϕ -Scans und als Punkte HWB des ω -Scans. Farblich unterschieden die Messwerte einer gepulst hergestellten Probe und kontinuierlich hergestellten Proben auf Substraten mit und ohne Fehlschnitt. HWB für $\alpha=90^\circ$ durch GI-Messung am $11\bar{2}0$ Reflex bestimmt und im Fit nicht berücksichtigt.

Intensität, die eine bessere Statistik erlaubt. Nachteilig ist hingegen, dass kein direkter Zugang zur Stufenversetzungsdichte besteht.

Für die meisten Untersuchungen in dieser Arbeit wurde daher die HWB des $30\bar{3}2$ Reflexes verwendet, um die Verdrehung und die daraus abzuleitende Stufenversetzungsdichte (EDD) zu bestimmen. Dazu wurde das in Abschnitt 2.2.4 Auswertungsmöglichkeiten der Röntgenmessung subsection.2.2.4, Gleichung 2.24 Analyse asymmetrischer Reflexe equation.2.2.24 beschriebene Verfahren verwendet. Dabei wurde eine Messgenauigkeit von 3 % angenommen, die sich als mittlere Abweichung ergibt, wenn eine Messkurve durch verschiedene Fitkurven angenähert wird.

Für einige Proben wurden zusätzlich die HWB mehrerer Reflexe aufgenommen und gegen den Netzebenenneigungswinkel α aufgetragen. Ein entsprechender Graph ist in Abbildung 3.2 Graph ω -HWB vs. Netzebenenneigungswinkel figure.caption.63 zu sehen. Prinzipiell geben die Messwerte der Rockingkurven und der Φ -Scans den Verlauf wieder, der auch von Heinke et al. für GaN-Schichten beobachtet wurde. Weiterhin sind Ausgleichskurven nach Gleichung 2.23 Analyse asymmetrischer Reflexe equation.2.2.23 eingezeichnet, wobei lediglich die Messwerte mit $\alpha < 90^\circ$ berücksichtigt wurden. Weiterhin wird für die gestrichelte Kurve die Annahme einer dominierenden Verbreiterung durch Verdrehung und für die durchgezogene Kurve einer Verbreiterung durch Verkipfung der Kristallite angenommen. Für die konventionell hergestellten Proben ist zwischen den Kurven nur ein minimaler Unterschied zu erkennen, wohingegen insbesondere der Messwert des $11\bar{2}0$ Reflexes der gepulst hergestellten Probe besser durch den Fit für dominierende Verkipfung angenähert wird. Dies ist durchaus plausibel, da die untersuchte Probe keine spekuläre Intensität zeigt. Weiterhin ist festzustellen, dass die HWB des $11\bar{2}0$ Reflexes leicht unterhalb des Fits, aber vor allem deutlich unterhalb der Φ -HWB des $30\bar{3}2$ Reflexes liegt. Die Abweichung zum Fit wurde auch von Lafford et al. [63] beobachtet, die GaN-Schichten untersucht haben. Die Abweichung zwischen der $30\bar{3}2$ und der $11\bar{2}0$ HWB wurde dort jedoch nicht untersucht,

kann aber in der Weise legitimiert werden, dass die EDD durch HRXRD-Untersuchungen in der Regel unterschätzt wird und ein größerer Wert somit realistischere Werte liefert. Für die Untersuchung der meisten Proben wurde daher nur der $30\bar{3}2$ Φ -Scan analysiert.

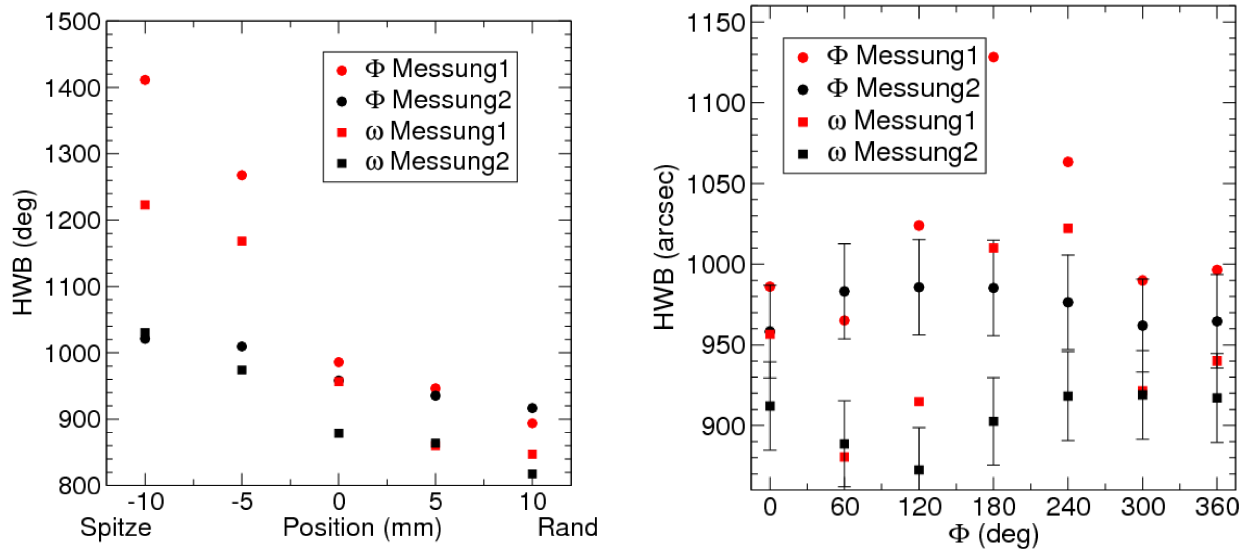


Abb. 3.3: Einfluss der Position und der Orientierung der Probe auf die HWB des $30\bar{3}2$ Reflexes. Jeweils HWB des Φ - und des ω -Scans dargestellt. Messung 1: automatisches Einmessen der Reflexe, Messung 2: manuelle Korrektur.

Analyse des $30\bar{3}2$ Reflexes

Auf Grund der geringen Intensität wurde der $30\bar{3}2$ Reflex unter Verwendung des offenen Detektors eingemessen und die eigentliche Messung mit Analysator durchgeführt. Entsprechende Messwerte sind in Abbildung 3.3 Graph Φ -HWHB vs. Positionfigure.caption.65 als Messung 1 gekennzeichnet. Für die Messung 2 wurde nach dem Umschalten auf den Analysator noch einmal die Position bezüglich ω und 2θ korrigiert. Wie man in beiden Graphen sehen kann, liegen die Messwerte der Messung 1 in der Regel über denen der Messung 2 und streuen vor allem deutlich stärker. Dies liegt daran, dass zwischen den Detektoren ein gewisser Offset liegt, der zu einer leichten fehlorientierung der Probe führen kann. Es ist somit angebracht, die Positionen nach dem Detektorwechsel noch einmal zu überprüfen, was bei den meisten Messungen jedoch nicht geschehen ist und somit zu einem Streuen der Messwerte beiträgt.

Im linken Graph ist zu erkennen, dass die HWB deutlich von der Position auf der Probe abhängt. In dem hier dargestellten Fall nimmt sie von der Spitze zum runden Rand der Probe deutlich ab. In anderen Fällen ist sie hingegen in der Mitte am geringsten und nimmt zum Rand wieder zu, so dass Messungen in der Regel in der Mitte der Probe durchgeführt wurden. Zu erklären ist dieser Unterschied der Schichtqualität durch eine Variation der Wachstumsbedingungen über den Wafer, die auch an entsprechender Stelle der Auswertung diskutiert wird.

Verwunderlich ist hingegen die Variation der HWB mit der Orientierung bezüglich Φ im rechten Graph. Sie stimmen für die Messung 2 zwar im Rahmen der Messgenauigkeit überein, aber zu erwarten sind eigentlich konstante Werte für alle Ausrichtungen oder gleiche Werte für gegenüberliegende Orientierungen. Eine Erklärung für dies Verhalten ist zum einen, dass je nach Orientierung verschiedene Bereiche der Probe beleuchtet werden und so über verschiedene Kristallqualitäten gemittelt wird. Zum anderen kann das Wachstum durch den Fehlschnitt der Substrate beeinflusst sein. Dieser beträgt bei der untersuchten Probe $1,2^\circ$ und liegt entlang der Orientierung für $\Phi = 0$.

Alle diese Effekte tragen auf jeden Fall dazu bei, dass die Stufenversetzungsdichte für die meisten variierten Parameter keinen klaren Trend zeigt. Den größten Einfluss hat sicherlich der Umstand, dass die meisten Messungen ohne erneutes Einmessen mit Analysator durchgeführt wurden. Der zweitstärkste Faktor sind die lokalen Unterschiede, die verdeutlichen, dass das Wachstum stark von den Parametern Temperatur und Gasfluss abhängig ist. Die Stufenversetzungsdichte stellt somit eine Messgröße dar, die zwar Hinweise auf eine Veränderung der Kristallqualität gibt aber lediglich eine qualitative Auswertung zulässt.

3.2 Reziproke Gitterkarten

Wie von Heinke et al. [70, 73] und Vickers et al. [72] beschrieben, lässt sich aus der Verbreiterung und der Orientierung von Reflexen in reziproken Gitterkarten abschätzen, ob diese eher durch eine eingeschränkte laterale Kohärenzlänge oder Verkipfung der Kristallite hervorgerufen wird. In Abbildung 3.4 Reziproke Gitterkartenfigure.caption.67 sind RSM des $10\bar{1}5$ und des $11\bar{2}4$ Reflexes zweier Proben dargestellt, die sich in der Wachstumsmethode und der kristallinen Qualität unterscheiden. Die Probe g2134 (links) wurde in gepulstem Wachstumsmodus hergestellt und zeigt einen ausgeprägten spekulären Reflex. Die Probe g2545a (rechts) wurde dagegen in konventionellem Wachstum hergestellt und zeichnet sich durch eine geringe HWB des $30\bar{3}2$ Reflexes aus.

Ein erster Unterschied besteht in den maximalen Intensitäten, die teilweise durch die verschiedenen Schichtdicken von ca. 400 nm bzw. 1300 nm zu erklären sind. Weiterhin ist festzustellen, dass die Reflexe der linken Probe weniger geneigt sind und der Winkel mit steigendem α noch abnimmt. Die Verbreiterung des Reflexes ist somit hauptsächlich durch die Größe der Kristallite bedingt, die wenig gegeneinander verkippt scheinen. Dies bestätigt die Annahme, die dem alternativen Mosaikblock-Modell zu Grunde liegt, das im Abschnitt 2.2.4 Alternatives Mosaikmodellsection*.51 vorgestellt wurde, um den scharfen Reflex in einigen Rockingkurven zu erklären.

Die RSM der Probe g2545a zeigen dagegen eine stärkere Verkipfung der Ellipse, die mit steigendem α zunimmt, was eine dominierende Verbreiterung durch Verdrehung und Verkipfung der Kristallite anzeigt. In Abbildung 3.5 Reziproke Gitterkartenfigure.caption.67 sind Karten des $20\bar{2}5$ und des $21\bar{3}3$ Reflexes zu sehen, deren Netzebenen einen Winkel von $36,5^\circ$ und $58,5^\circ$ mit der Oberfläche einschließen. Für den $20\bar{2}5$ Reflex liegt die Neigung der Ellipse im zu erwartenden Bereich, dagegen ist die Neigung des $21\bar{3}3$ Reflexes wieder

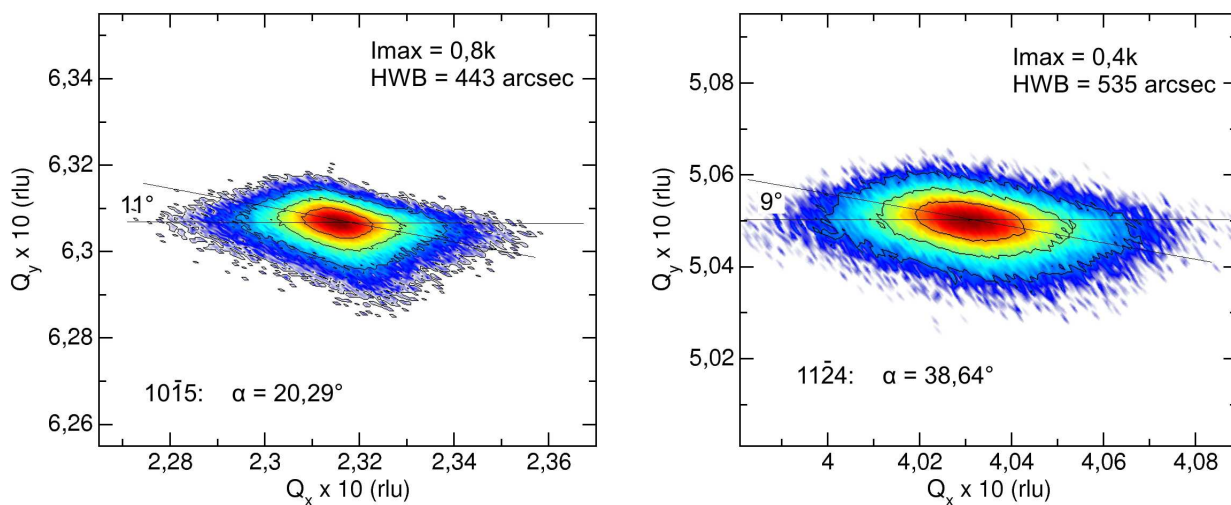


Abb. 3.4: Reziproke Gitterkarten des $10\bar{1}5$ und des $11\bar{2}4$ Reflexes. Probe g2134 gepulst hergestellt und zeigt spekulären Reflex in 0002-Rockingkurve.

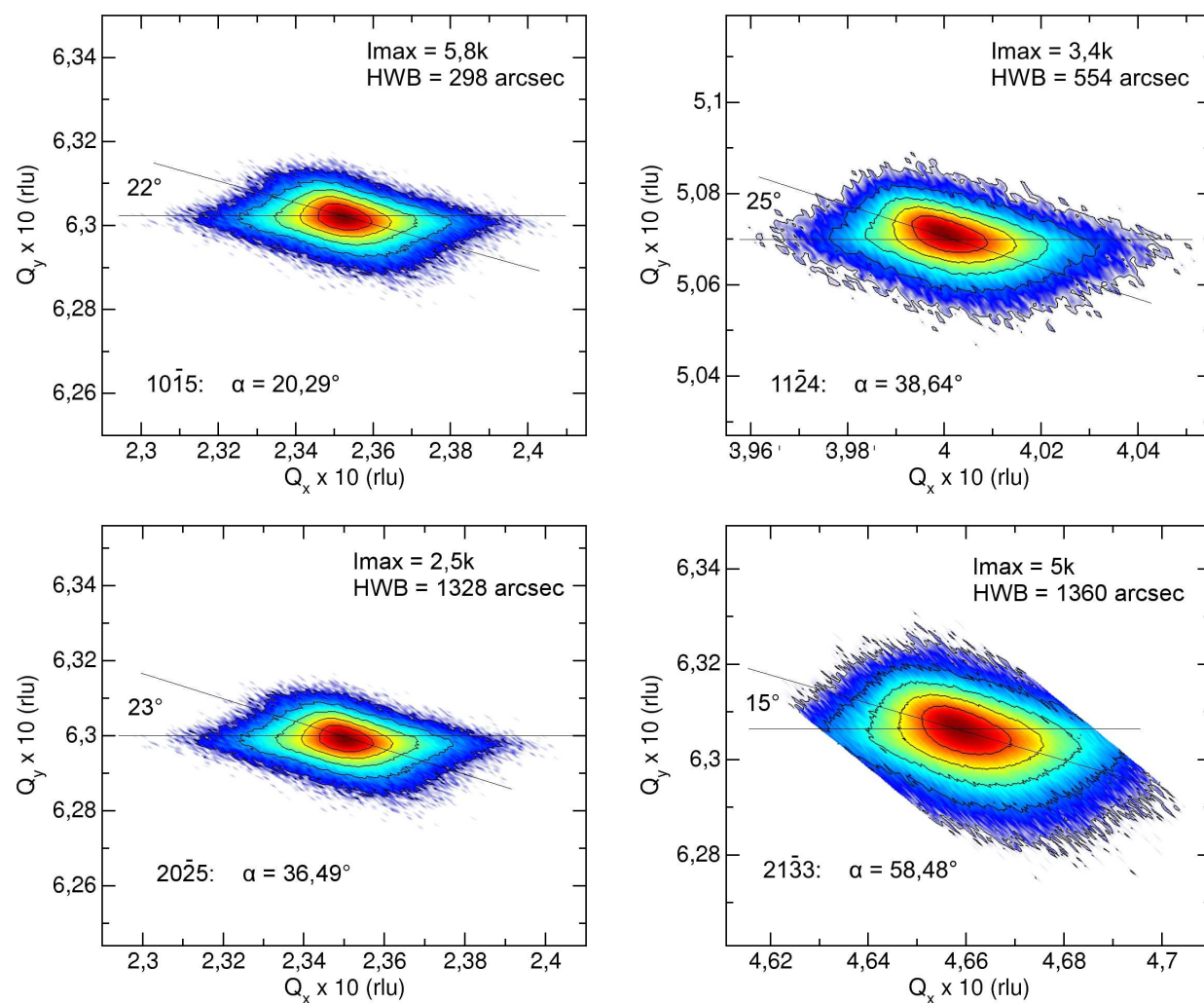


Abb. 3.5: Reziproke Gitterkarten der Reflexe $10\bar{1}5$, $11\bar{2}4$, $20\bar{2}5$ und $21\bar{3}3$. Probe g2545a wurde konventionell hergestellt und zeichnet sich durch geringe Versetzungsdichten aus.

deutlich geringer, was der Theorie widerspricht.

Für die Probe g2545b, die im gleichen Wachstumslauf hergestellt wurde wie g2545a, jedoch auf einem Substrat ohne Fehlschnitt, wurden ebenfalls RSM aufgenommen. Die Ellipsen aller Reflexe haben eine weniger eckige Form und sind etwas weniger geneigt ($17-20^\circ$), wobei der $21\bar{3}3$ Reflex wieder eine geringere Neigung hat. Die Verbreiterung wird also wieder eher durch eine eingeschränkte laterale Kohärenzlänge verursacht.

Generell ist festzustellen, dass die Auswertung der Neigung der Reflexe schwierig ist, da die Lage der Achse nicht exakt zu bestimmen ist. Insbesondere bei asymmetrischen Verbreiterungen, wie bei der Probe g2545a, stellt dies eine große Fehlerquelle dar. Die Auswertung der Gitterkarten kann also im Fall der hier untersuchten Proben lediglich zur Bestätigung einer angenommenen Verkipfung verwendet werden.

3.3 Messung unter streifendem Einfall

Wie bereits im Kapitel 2.2.3 Messmodi der Röntgendiffraktometriesektion*.³¹ beschrieben, sind Messungen mit streifendem Einfall mit der hier verwendeten HRXRD-Anlage nur schlecht möglich, da die zu detektierenden Intensitäten sehr gering sind und so Integrationszeiten von bis zu 30 s pro Messpunkt nötig sind. Anders verhält es sich jedoch bei den Proben, die auf dem leicht fehlorientierten Substrat hergestellt wurden. Unter zwei bis drei Orientierungen bezüglich Φ zeigen sich deutliche Reflexe der $hk0$ Reflexe, was dadurch zu erklären ist, dass die Stufen in diesem Fall zur Quelle ausgerichtet sind. An den ca. 6 nm hohen Stufen kann dann die Strahlung reflektiert werden, ohne dass sie erst in die Schicht hineingebeugt werden muss. Im Grunde handelt es sich also eher um eine Untersuchung in „edge geometry“ als unter streifendem Einfall im klassischen Sinne.

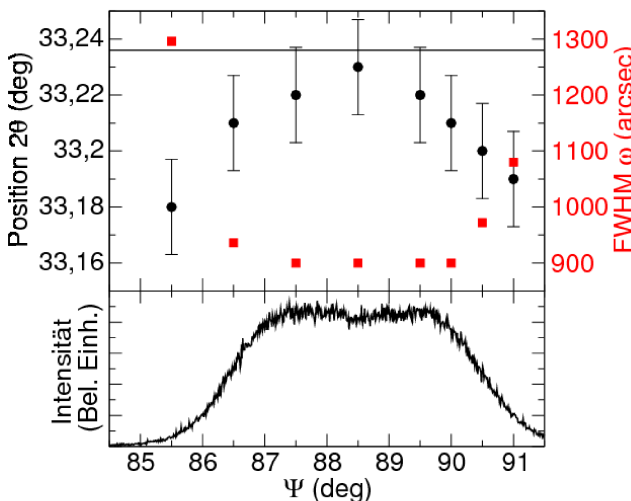


Abb. 3.6: 2θ -Position des $10\bar{1}$ Reflexes und HWB des ω -Scans.

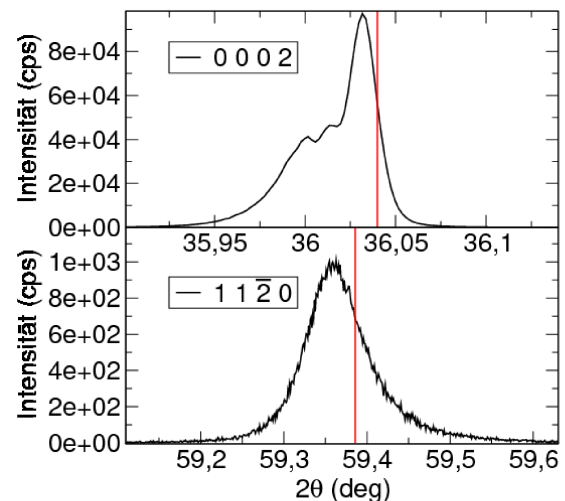


Abb. 3.7: $2\theta/\omega$ -Scan des 0002 und des $10\bar{1}$ Reflexes.

Für einige Proben wurden auf diese Weise die Reflexe $10\bar{1}0$, $20\bar{2}0$, $30\bar{3}0$ und $11\bar{2}0$ untersucht und die Versetzungsdichten mit den zuvor aus asymmetrischen Reflexen bestimmten verglichen. Um den Einfluss des Einfallswinkes α_i zu untersuchen, wurden für den $10\bar{1}0$ Reflex unter verschiedenen ψ -Orientierungen die Bragg-Position und die Halbwertsbreite der Rockingkurve bestimmt (Abbildung 3.6 Graph Braggposition vs. Ψ -Position figure.caption.68). Die 2θ -Werte steigen mit ψ erst an und fallen danach wieder, was dadurch zu erklären ist, dass der Netzebenenabstand bei schrägem Einfall größer erscheint. Für die ideale Ausrichtung stimmt der Wert jedoch gut mit dem für eine unverspannte Schicht zu erwartenden überein. Die Halbwertsbreite des ω -Reflexes ist hingegen in einem großen Bereich konstant, so dass verlässliche Messwerte zu erwarten sind, auch wenn die Orientierung bezüglich ψ nicht ideal ist.

In der Abbildung 3.7 Graph $2\theta/\omega$ -Scan figure.caption.68 sind $2\theta/\omega$ -Scans des 0002 und des $11\bar{2}0$ Reflexes dieser Probe zu sehen. Beide Maxima liegen bei zu kleinen Werten, was jedoch für den $11\bar{2}0$ Reflex durch die Fehlorientierung zu erklären ist. Von Interesse ist jedoch die Form der Kurve, die für den 0002 Reflex einen Ausläufer zu kleinen Winkeln zeigt, der durch Schichten mit verspannungsbedingt vergrößerter c -Gitterkonstante zu erklären ist. Die a -Gitterkonstante muss in diesen Schichten folglich kleiner sein, was durch den Ausläufer zu größeren Winkeln bei dem $11\bar{2}0$ Reflex bestätigt wird.

Äquivalent zu den $00l$ Reflexen lassen sich auch die $h00$ Reflexe in einem WH-Plot auswerten. Die Steigung entspricht dabei der Verdrehung der Kristallite und kann somit zur Berechnung der Stufenversetzungsdichte verwendet werden, wobei in Gleichung 2.19 Analyse symmetrischer Reflexe equation.2.2.19 der Burgers Vektor einer Stufenversetzung verwendet werden muss. Einige so bestimmte Messwerte sind in Tabelle 3.1 Messwerte und resultierende Versetzungsdichten aus Untersuchung des $30\bar{3}2$ und $10\bar{1}2$ Reflexes und Messungen unter streifendem Einfall ausgewählter Proben. table.caption.69 zu sehen, in der die durch verschiedene Methoden bestimmten Versetzungsdichten verglichen werden.

Generell ist festzustellen, dass die HWB der ω -Scans der $hk0$ Reflexe etwas größer sind als die des $30\bar{3}2$ Reflexes, was auch zu erwarten ist. Entsprechende Werte sind im Graphen 3.2 Graph ω -HWB vs. Netzebenenneigungswinkel figure.caption.63 zu sehen. Die HWB des $30\bar{3}2$ Φ -Scans ist hingegen etwas größer, was dazu führt, dass die daraus berechnete Stufenversetzungsdichte ebenfalls größer ist als der Wert, der aus dem WH-Plot der $h00$ Reflexe berechnet wurde.

In Tabelle 3.1 Messwerte und resultierende Versetzungsdichten aus Untersuchung des $30\bar{3}2$ und $10\bar{1}2$ Reflexes und Messungen unter streifendem Einfall ausgewählter Proben. table.caption.69 sind die Messwerte und resultierenden Versetzungsdichten einiger Proben dargestellt. Auch wenn sich die Werte je nach Methode unterscheiden, wird der Trend zwischen den einzelnen Proben bestätigt.

Probe	HWB 30 $\bar{3}$ 2 (arcsec)		HWB 11 $\bar{2}$ 0 (arcsec)	SDD (cm $^{-2}$)	EDD Φ 30 $\bar{3}$ 2 (cm $^{-2}$)	EDD WH (cm $^{-2}$)
	ω	Φ	ω			
g2134 †	2591	2509	2482	$8,2 \cdot 10^7$	$3,52 \cdot 10^{10}$	
g2542 *	1519	2337	2184	$1,0 \cdot 10^7$	$3,05 \cdot 10^{10}$	$2,59 \cdot 10^{10}$
g2545a *	1122	1208	1195	$4,4 \cdot 10^7$	$8,15 \cdot 10^9$	$7,57 \cdot 10^9$
g2545b	1281	1429	1077	$1,7 \cdot 10^8$	$1,14 \cdot 10^{10}$	
g2613 *	904	974	919	$1,8 \cdot 10^7$	$5,29 \cdot 10^9$	$4,33 \cdot 10^9$

† gepulstes Wachstum, * 1° Fehlschnitt

Tab. 3.1: Messwerte und resultierende Versetzungsdichten aus Untersuchung des 30 $\bar{3}$ 2 und 10 $\bar{1}$ 2 Reflexes und Messungen unter streifendem Einfall ausgewählter Proben.

3.4 Untersuchung mittels TEM

In Abbildung 3.8 TEM Aufnahmenfigure.caption.70 sind TEM-Aufnahmen¹ einer ca. 1300 nm dicken Probe zu sehen, die mittels kontinuierlichem Wachstum hergestellt wurde und laut HRXRD relativ geringe Versetzungsdichten hat ($SDD = 1,4 \cdot 10^7$, $EDD = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$). Die Lamelle wurde wie üblich entlang der $[11\bar{2}0]$ -Richtung präpariert, so dass die Aufnahmen entlang $[10\bar{1}0]$ -Richtung erfolgen. Die Dicke der Lamelle wurde mittels Z-Kontrast bestimmt und ist mit ca. 140 nm recht hoch. Dies führt dazu, dass teilweise mehrere Versetzungen hintereinander liegen und im Bild nicht zwischen ihnen unterschieden werden kann. Am oberen Bildrand ist gut der Übergang zum Platin zu erkennen, das zum Schutz bei der Präparation der Lamelle deponiert wurde. Unterhalb ist aber dennoch eine Schädigung durch die Präparation zu erkennen, so dass aussagekräftige Messungen eher in der Mitte der Schichten erfolgen sollten. Der Übergang zum Substrat ist nur in der Hellfeldaufnahme (HF) und einer Dunkelfeldaufnahme (DF) in Abbildung 3.8 TEM Aufnahmenfigure.caption.70a und c zu sehen. Man erkennt, dass die Versetzungsdichte deutlich erhöht ist und bis zu einer Schichtdicke von 600 nm abnimmt.

Durch Auszählen der Versetzungen ergaben sich die Versetzungsdichten, die in Tabelle 3.2 Versetzungsdichten einer im TEM untersuchten Probe, die sich durch geringe Versetzungsdichten auszeichnet. Ebenfalls angegeben die Versetzungsdichten, die mittels HRXRD bestimmt wurden, und die Dichte von Löchern, die aus SEM-Aufnahmen bestimmt wurde. table.caption.72 dargestellt sind. Wie zu erwarten, liegen diese über denen, die mittels HRXRD bestimmt wurden.

In den Abbildungen 3.9 TEM-Aufnahmen einer im gepulsten Modus hergestellten Probe. a) Hellfeldaufnahme (alle Versetzungen sichtbar), b) 0002 Dunkelfeldaufnahme (Schraubenversetzungen sichtbar), c) 11 $\bar{2}$ 0 Dunkelfeldaufnahme (Stufenversetzungen sichtbar)figure.caption.71

¹Die TEM-Aufnahmen wurden in der Arbeitsgruppe Rosenauer von Marco Schowalter und Thorsten Mehrstens angefertigt.

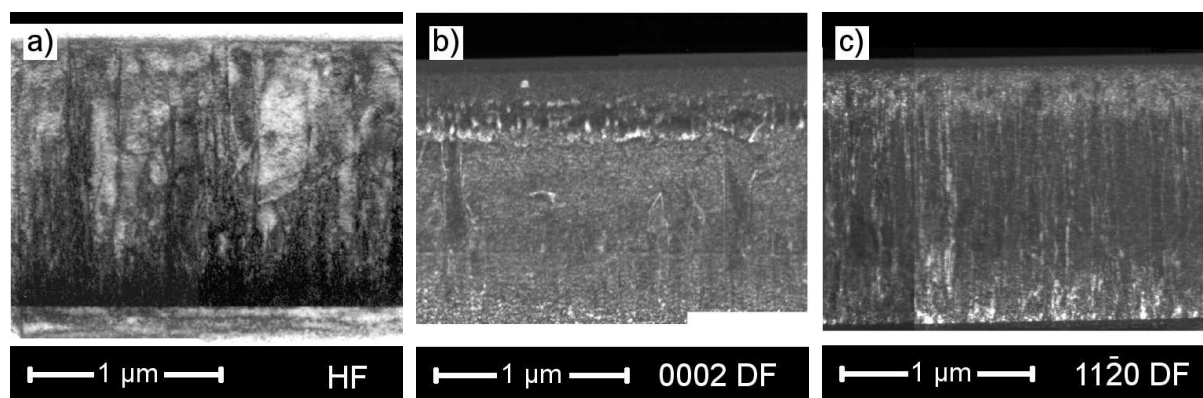


Abb. 3.8: TEM-Aufnahmen von einer Probe mit relativ geringen Versetzungsdichten laut HRXRD. Lamelle ca. 140 nm dick. a) Hellfeldaufnahme (Schrauben- und Stufenversetzungen sichtbar), b) 0002 Dunkelfeldaufnahme (Schraubenversetzungen sichtbar), c) 11 $\bar{2}0$ Dunkelfeldaufnahme (Stufenversetzungen sichtbar).

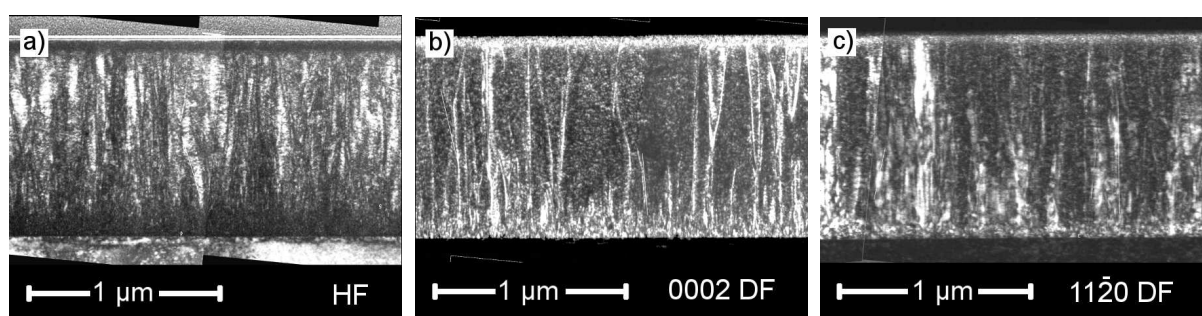


Abb. 3.9: TEM-Aufnahmen einer im gepulsten Modus hergestellten Probe. a) Hellfeldaufnahme (alle Versetzungen sichtbar), b) 0002 Dunkelfeldaufnahme (Schraubenversetzungen sichtbar), c) 11 $\bar{2}0$ Dunkelfeldaufnahme (Stufenversetzungen sichtbar)

sind weiterhin TEM-Aufnahmen einer ca. 1 µm dicken Probe zu sehen, die mittels gepulster MOVPE hergestellt wurde. Diese hat eine noch höhere Dichte an Versetzungen, so dass nur schwer zwischen einzelnen Versetzungen unterschieden werden kann. Auch hier ist zu erkennen, dass die Dichte der Versetzungen zu Beginn des Wachstums höher ist, jedoch schon bei einer Dicke von 300 nm deutlich reduziert ist. Dies spricht dafür, dass es im gepulsten Wachstum durch eine höhere laterale Mobilität schneller zum Ausheilen von Defekten kommt.

Methode	Versetzungsdichte (cm^{-2})		
	Gesamt	Schrauben	Stufen
TEM	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^{10}$
HRXRD		$1,4 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^9$
SEM		$5 \cdot 10^6$	

Tab. 3.2: Versetzungsdichten einer im TEM untersuchten Probe, die sich durch geringe Versetzungsdichten auszeichnet. Ebenfalls angegeben die Versetzungsdichten, die mittels HRXRD bestimmt wurden, und die Dichte von Löchern, die aus SEM-Aufnahmen bestimmt wurde.

3.5 Untersuchung mittels REM

Die Rasterelektronenmikroskopie eignet sich in der Regel nicht zur direkten Bestimmung von Versetzungsdichten, da diese an der Probenoberfläche nicht sichtbar sind. Weiterhin ist auch die Untersuchung von Bruchkanten, wie sie z.B. bei GaAs verwendet wird, nicht praktikabel. Auf Grund der Verdrehung zwischen Substrat und Schicht liegen die Bruchkanten der hier untersuchten Proben nicht entlang einer niedrig indizierten Richtung der Schicht, sondern entlang der $[10\bar{1}0]$ -Richtung des Saphir-Substrats. Die Bruchkante der AlN-Schicht ist daher sehr rau, so dass nicht zwischen Versetzungen und Kontrastunterschieden durch die Orientierung der Facetten unterschieden werden kann.

Dennoch können aus REM-Untersuchungen Rückschlüsse über die interne Qualität gezogen werden. Bei nicht vollständiger Koaleszenz kann die Größe der Kristallite bestimmt werden und aus der Morphologie einer geschlossenen Schicht können weitere Rückschlüsse gezogen werden. Auf Grund der unterschiedlichen Wachstumsraten von Metall- und Stickstoffpolarem Material, führen Inversionsdomänen zu Inseln oder Löchern. Durch zusätzliches Ätzen in KOH-Lösung wird die Sichtbarkeit dieser dann weiter erhöht, da Stickstoff-polares Material stärker angegriffen wird.

Ein weiterer Parameter zur Einordnung der Schichtqualität ist das Auftreten von Löchern oder Gräben. Diese entstehen hauptsächlich zwischen einzelnen Kristalliten durch eine unvollständige Koaleszenz. Bei den Löchern ist jedoch auch ein Einfluss von Schraubenversetzungen nicht auszuschließen, da die Diffusion der Atome z.B. durch die Ausbildung anderer Facetten gestört sein kann. Eine Schraubenversetzung führt jedoch nicht zwingend zur Ausbildung eines Loches, was daran zu sehen ist, dass die SDD guter Proben im Bereich $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ liegt und die Dichte der Löcher dieser Proben deutlich geringer als $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ist.

Ein Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie ist, dass mit einem geringen Aufwand lokale Untersuchungen durchgeführt werden können und so die Homogenität des Wachstums überprüft werden kann. Dabei ist die Dichte der Löcher bis ca. 10^6 cm^{-2} zu bestimmen, da diese bei einem Bildausschnitt größer $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ nicht mehr zu erkennen sind.

Weiterhin kann man aus dem Auftreten von Rissen in der Schicht Aussagen über den Grad

der Verspannung bzw. einer Relaxation durch Rissbildung machen, die bei der Interpretation von Röntgenmessungen hilft.

3.6 Zusammenfassung

Einen großen Überblick erhält man durch REM-Untersuchungen, wobei diese nur makroskopische Folgen der Versetzungen als Pits oder Korngrenzen aufzeigen und nur lokale Einblicke gewähren.

Demgegenüber wird durch HRXRD-Untersuchungen ein relativ großer Teil der Probe (ca. 10 mm^2) in einer Messung untersucht und damit ein Mittelwert gebildet. Dabei muss wiederum berücksichtigt werden, dass es zu einer Überschätzung der Messwerte kommen kann, wenn Bereiche verschiedener Qualität im Bereich der Sonde liegen. Weiterhin ist es schwierig zwischen einzelnen Faktoren zu unterscheiden, die zu einer Erhöhung der HWB der Reflexe führen. Insgesamt stellt die Röntgendiffraktometrie jedoch eine gute Methode dar, mit geringem Aufwand Informationen über die Kristallqualität zu erhalten.

Bezüglich der Interpretation der Messwerte ist festzuhalten, dass insbesondere bei Proben, die spekuläre Intensität zeigen, die Bestimmung der Schraubenversetzungsdichte aus dem WH-Plot nur eingeschränkt gültig ist. Sie wird im Folgenden aber dennoch verwendet, da im Gegensatz zur Analyse der ω -HWB des 0002 Reflexes, mehrere Reflexe untersucht werden und somit verlässlichere Werte zu erwarten sind.

Bei der Betrachtung asymmetrischer Reflexe hat der $30\bar{3}2$ gegenüber dem $10\bar{1}2$ Reflex den Vorteil, dass stufenartige Versetzungen einen größeren Anteil an der Verbreiterung haben. Nachteilig ist hingegen die deutlich geringere Intensität, die zu Problemen beim Einmessen und folglich zu Messfehlern führen kann. Weiterhin führen lokale Qualitätsunterschiede zu weiteren Verbreiterungen. All dies führt dazu, dass die Stufenversetzungsdichte für viele Probenserien keinen nachvollziehbaren Trend zeigt.

Den direkten Zugang zur EDD stellen die Messungen unter streifendem Einfall dar. Diese sind jedoch mit vertretbarem Aufwand nur bei Proben auf Substraten mit Fehlschnitt möglich, so dass diese Methode für die meisten in dieser Arbeit hergestellten Proben nicht in Frage kommt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die im Rahmen dieser Arbeit angegebenen Versetzungsdichten nicht als absolute Werte zu sehen sind, sondern lediglich zum Vergleich untereinander verwendet werden sollten.

Kapitel 4

Herstellung von AlN mittels gepulster MOVPE

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die durch das gepulste Wachstum erzielt wurden. Primär geht es um die Herstellung dicker AlN-Schichten, die potentiell als Pseudosubstrat bzw. Template dienen sollen. Im Abschnitt 4.1 wird jedoch noch ein Überblick über die Techniken und Ergebnisse gegeben, die andere Arbeitsgruppen auf dem Gebiet des gepulsten Wachstums insbesondere von AlN erzielt haben. Zur Übersicht befindet sich eine Tabelle 4.1 Übersicht der Veröffentlichungen zu gepulstem Wachstum mit Eckdaten der Veröffentlichungen am Ende des Kapitels.

Weiterhin werden auch Ergebnisse präsentiert, die bei der Herstellung von GaN-Nanostrukturen / Quantenpunkten auf obigen AlN-Pseudosubstraten erzielt wurden. Da diese ebenfalls durch gepulstes Wachstum hergestellt wurden, werden die Ergebnisse auch in diesem Kapitel im Abschnitt 4.4 GaN-Nanostrukturen behandelt.

4.1 Stand der Forschung

Wie bereits im Abschnitt 2.1.4 Gepulstes Wachstums subsection.2.1.4 erwähnt, wurde das gepulste MOVPE-Wachstum erstmals 1991 von Asif Khan et al. für GaN [87] und 1992 für AlN [50] vorgestellt. In Anlehnung an die Atomlagenabscheidung (ALE) wurde die Bezeichnung SALE bzw. später PALE (switched/pulsed atomic layer epitaxy) verwendet. Im Gegensatz zu ALE wurden als Ausgangsstoffe Ammoniak und Triethylaluminium (TEAl) verwendet, die nicht durch ein Plasma, sondern ausschließlich thermisch aktiviert wurden. In der Arbeit von Khan et al. werden bis zu $0,8\text{ }\mu\text{m}$ dicke AlN-Schichten verglichen, die bei 76 Torr zum einen durch konventionelle Abscheidung bei 1000°C und zum anderen durch SALE bei 450°C und ebenfalls 1000°C auf Saphir hergestellt wurden. Für das gepulste Wachstum wurden die Ausgangsstoffe jeweils für eine Sekunde angeboten, gefolgt von einer Sekunde Pause. Die Wachstumsrate betrug eine Monolage pro Zyklus und war weitestgehend unabhängig von der Temperatur und dem TEAl-Anteil in der

Gasphase. Bezüglich HRXRD-Messungen zeigten die gepulsten Proben etwas geringere ω -Halbwertsbreiten (180 arcsec) als die kontinuierlich gewachsenen Proben (312 arcsec).

Eine erneute Anwendung findet das PALE-Verfahren knapp 10 Jahre später durch Zhang et al. in der Gruppe von Asif Khan bei der Herstellung von AlInGaN und AlGaIn-Schichten bei 760 °C [88]. Zur Herstellung der quaternären Schichten wurden abwechselnd Ammoniakpulse und Pulse der einzelnen Metallorganika von jeweils 6 s Länge angeboten. Der Indiumgehalt wurde dann durch die Anzahl der TMI-Pulse pro Zyklus variiert. Durch Anpassung der Flüsse wurde die Wachstumsrate auf 6 Å pro Zyklus eingestellt, was in etwa 2 Monolagen entspricht. Die totale Wachstumsrate beträgt damit, je nach verwendetem Pulsschema, lediglich 26 - 45 nm/h, so dass die Abscheidung dicker Schichten kritisch ist. Im Gegensatz dazu werden im Rahmen dieser Arbeit Wachstumsraten von 1 - 2 µm/h erreicht, so dass an dieser Stelle schon erwähnt werden soll, dass das Wachstum nach einem anderen Prinzip abläuft.

In derselben Arbeitsgruppe wurde PALE ebenfalls zur Herstellung von AlN/Al₁₅Ga₈₅N Quantenfilmstapeln verwendet [81]. Die Proben bestehen aus einer 10 nm AlN-Pufferschicht die bei 650 °C abgeschieden wird, und einer 100 - 300 nm dicken AlN-Schicht, die durch PALE bei 1070 °C und einem V/III-Verhältnis von ca. 100 hergestellt wird. Die Rauheit der Schichten wird mit 5 Å angegeben und die 0002 Rockingkurve hat eine auflösungsbegrenzte Halbwertsbreite von 18 arcsec. An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass die Kurve aus einer sehr scharfen Spitze und einem breiten Untergrund besteht und daher die in Abschnitt 2.2.4 Auswertungsmöglichkeiten der Röntgenmessungssubsection 2.2.4 diskutierten Überlegungen bezüglich der Schichtqualität berücksichtigt werden müssen. Dennoch zeigen die Röntgenuntersuchungen an den Mehrfachquantenfilmen sehr scharfe Reflexe, was auf glatte Übergänge und hohe Kristallqualität hindeutet. Weiterhin zeigen Photolumineszenzmessungen eine Emission bei 208 nm für AlN ohne weitere Defektlumineszenz und bei 228 nm für die AlGaIn-Quantenfilme, was eine Anwendung in UV-Emittern ermöglicht.

Für die Herstellung von AlGaIn-Schichten bzw. für AlN/GaN-Übergittern wurde von Hiroki et al. [89] ebenfalls gepulstes Wachstum eingesetzt, wobei hier die Bezeichnung FME (flow modulated epitaxy) verwendet wurde. Auf GaN-Templates wurden bei 1000 °C 3-4 nm dicke AlN-Schichten und bis zu 15 nm dicke GaN-Schichten vollverspannt aufgewachsen. Der Aluminiumgehalt des Gesamtsystems (AlN/GaN Übergitter) wurde so zwischen 20 % und 80 % variiert. Die Wachstumsrate betrug wieder ca. eine Monolage pro Zyklus und war etwa dreimal höher als bei dem ebenfalls untersuchten kontinuierlichen Wachstum, was als ein Indiz für eine höhere Effizienz angesehen wurde. Weiterhin waren die durch das gepulste Wachstum hergestellten Schichten atomar glatt und zeigten schärfere Röntgenreflexe.

Für die Herstellung ca. 500 nm dicker AlN-Schichten wurde von Yang et al. das gepulste Wachstum unter der Bezeichnung PI (pulse injection methode) verwendet [52, 53]. In der Studie wurde zum einen die Qualität von herkömmlich bei 1240 °C (HT) und 800 °C (LT) hergestellten Schichten mit der Qualität der bei 800 °C gepulst gewachsenen Schichten verglichen und zum anderen wurde der Einfluss der Pulslänge untersucht. Bezüglich der Oberflächenmorphologie waren die HT-Schicht und die gepulsten Schichten identisch, wogegen die LT-Schicht eine deutlich erhöhte Rauheit aufwies. Dieser Trend wurde in Röntgenuntersuchungen bestätigt, in denen für erstere Proben wieder vergleichbare Cha-

rakteristiken gemessen wurden und die LT-Proben Anzeichen polykristalliner Schichten zeigten. Eine Sequenz des gepulsten Wachstums bestand in dieser Veröffentlichung jeweils aus einem 5 s Puls NH_3 und einem TMAI-Puls, dessen Länge zwischen 2 s und 7 s variiert wurde. Zwischen den Pulsen wurden jeweils für 1 s keine Reagenzien angeboten, um zu gewährleisten, dass das Gasvolumen im Reaktor vollständig ausgetauscht wurde. Durch die Länge des TMAI Pulses ließ sich die Wachstumsrate zwischen 0,5 und 2 ML/Zyklus variieren, wobei die beste Qualität bei 1 ML/Zyklus erreicht wurde. In der zweiten Studie wurde weiterhin gezeigt, dass ein höherer Partialdruck des TMAI, was einem geringeren V/III-Verhältnis entspricht, zu einer höheren HWB der 0002 Rockingkurve führt, gleichzeitig aber die HWB der 10 $\bar{1}$ 2 Kurve deutlich zurückgeht. Weiterhin wurde gezeigt, dass eine Spülzeit von 1 s nach dem TMAI Puls die besten Proben bezüglich Rauheit und Halbwertsbreite liefert. SIMS Messungen zeigten, dass die gepulsten und die HT Proben weniger Sauerstoff und Kohlenstoff enthalten als die LT-Proben und dass die Länge des H_2 Spülschritts keinen Einfluss auf den Wasserstoffanteil hat.

Zur Herstellung von Metall- und Stickstoff-polarem AlN wurde von Takeuchi et al. wiederum ein anderes Pulssystem verwendet [51, 54], bei dem die eigentliche Festlegung der Polarität durch die Nukleation geschieht. Für N-polares Material wurde nach einer Hochtemperaturnitridation eine wenige Nanometer dicke AlN-Schicht abgeschieden, die dann bei 1180 °C im gepulstem Modus mit Spülschritten überwachsen wurde. Die Al-polaren Schichten wurden hingegen vollständig bei 1180 °C hergestellt, wobei das Wachstum mit einer ca. 20 nm dicken, kontinuierlich gewachsenen Pufferschicht beginnt. Dabei ist es essentiell dass NH_3 und TMAI gleichzeitig angeboten werden, da sonst starke Variationen in der Schichtqualität und Polarität auftreten. Als weitere Ursachen für diese Variationen werden ebenfalls Unterschiede im Zustand des Reaktors zugeordnet, die jedoch nicht genau spezifiziert werden können.

Im eigentlichen Schichtwachstum werden dann zeitweise beide Reagenzien angeboten, dann erst für einige Sekunden NH_3 abgeschaltet und danach TMAI, wobei der NH_3 Fluss wieder hergestellt ist. Die geringsten Halbwertsbreiten konnten dabei erzielt werden, wenn die erste Phase 2 s beträgt und die folgenden 3 s bzw. 2 s, was zu einer Wachstumsrate von 0,5 ML/Zyklus führt. AFM Aufnahmen zeigen weiterhin atomare Stufen und CL-Untersuchen eine starke Lumineszenz des AlN bei 6 eV und eine breite Lumineszenz zwischen 3 eV und 4 eV, die Verunreinigungen durch Sauerstoff zugeordnet wurden. CL-Messungen der N-polaren Proben werden hingegen nicht präsentiert. Sie zeigen jedoch eine körnige, deutlich rauere Oberfläche und ebenfalls eine höhere Dichte an Versetzungen.

Ein kombinierter Ansatz aus gepulstem und konventionellem Wachstum wurde zum einen von Paduano et al. [90] verwendet, die lediglich eine 25 nm dicke Pufferschicht durch TMAI-Pulse von 15 s bei konstantem NH_3 Fluss abscheiden. Zum anderen verwenden Hirayama et al. [91, 92] einen Ansatz aus gepulstem und kontinuierlichem Wachstum für die Herstellung eines AlN Pseudosubstrats zur Realisierung einer UV emittierenden Leuchtdiode mit einer AlGaIn-Schicht als aktive Region. Nach der Abscheidung einer AlN Nukleationsschicht wird bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1300 °C eine 300 nm dicke AlN-Schicht in gepulstem Modus abgeschieden. Dabei ist der TMAI Fluss konstant und der NH_3 Fluss wird für 5 s bzw. 3 s dazu- / abgeschaltet. Die so entstandene raue Schicht wird dann mit

einer 1300 nm dicken Schicht im kontinuierlichen Wachstumsmodus überwachsen, was zu glatten Oberflächen führt. Für die Herstellung der Pseudosubstrate wird dann noch einmal ein Stapel aus gepulstem und kontinuierlichem AlN abgeschieden. Mit zunehmender Dicke sinkt die Halbwertsbreite des $10\bar{1}2$ Reflexes von 2160 arcse auf 550 arcsec, was auf eine deutliche Reduzierung der Versetzungsdichte schließen lässt. Die Versetzungsdichte der AlGaIn-Schicht, der insgesamt 4,8 μm dicken AlGaIn/AlN-Schicht, wurde mit $\text{EDD} = 7,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ und $\text{SDD} = 3,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ angegeben. Im Gegensatz zu den bisher genannten Veröffentlichungen ist die Wachstumsrate in der Arbeit von Hirayama et al. deutlich höher als 1 ML/Zyklus und wird mit 600 nm/h angegeben, was einer Rate von 1,3 nm/Zyklus entspricht. Das Wachstum ist somit deutlich verschieden zur ALE und den zuvor genannten Veröffentlichungen und entspricht eher dem Mechanismus, der auch den im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Proben zu Grunde liegt.

Ebenfalls für die Herstellung von Pseudosubstraten verwenden Chen et al. PLOG (pulsed lateral overgrowth) [93]. In eine 300 nm dicke AlN-Schicht werden mittels reaktiven Ionenätzens Gräben von 4-10 μm Breite geätzt und anschließend bei 1150 °C überwachsen. Bei konstantem TMAI Fluss wird ebenfalls der NH_3 Fluss für 6-12 s gepulst. Durch laterales Überwachsen der Gräben mit einem Aspektverhältnis von 3/1 konnten so glatte Schichten erreicht werden, deren Versetzungsdichte in den Flügeln im Bereich 10^8 cm^{-2} liegt.

Generell unterscheiden sich die im Bereich des gepulsten Wachstums präsentierten Ansätze in zwei Gruppen. In den erst genannten Veröffentlichungen wird während eines Pulszyklus meistens eine Monolage abgeschieden, so dass das Wachstum sehr ähnlich zum atomaren Lagenwachstum ALE (engl. atomic layer epitaxy) ist. Dies ermöglicht die Abscheidung von guten Schichten bei teilweise sehr geringen Temperaturen und damit die Herstellung von stark Indium-haltigen Schichten. Allerdings ist die Wachstumsrate sehr gering, so dass das Verfahren für die Herstellung dicker Pseudosubstrate ungeeignet ist.

Auf der anderen Seite stehen die zuletzt genannten Ansätze, bei denen durch das phasenweise Anbieten der Reagenzien die Mobilität des Aluminiums und damit die laterale Wachstumsrate erhöht wird. Da hier die Wachstumsrate deutlich höher als 1 ML/Zyklus ist, muss ein deutlich anderer Wachstumsmodus als beim ALE vorliegen. Dieses Wachstumsprinzip wurde auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet und untersucht.

Autor	Name der Methode	Wachstum (x / Zyklus)	Temp. (°C)	Besonderheiten	Quelle	Jahr
Khan et al.	SALE, PALE	1ML	450-1000	Pulslänge 1 s, 0002 HWB 180 arcsec	[50, 87]	1991
Zhang et al.	SALE	2 ML	760	AlInGa _N und AlGa _N	[88]	2001
Zhang et al.	SALE (switched atomic layer epitaxy)	2 ML	1070	AlN/AlGa _N Quantenfilmstapel, V/III=100, 0002 HWB=18 arcsec, PL-Lumineszenz bei 208 und 228 nm	[81]	2002
Hikori et al.	FME (flow modulated epitaxy)	1 ML	1000	GR: steigt durch Pulsen. AlN/Ga _N Übergitter: Al-Gehalt zwischen 20 und 80% durch AlN-Dicke	[89]	2003
Yang et al.	PI (pulse injection)	0,5-2 ML	800	Vergleich mit kontinuierlich gew. AlN bei 1240 °C , geringes V/III besser, Pulse 2-7s, optimale Quali. bei 1 ML/Zyklus, SIMS: Weniger O ₂ bei gepulsten Proben und HT	[52, 53]	2007
Takeuchi et al.	FM-MOCVD (flow modulated MOVPE)	0,5 ML	1180	N- und Al-polares Material durch versch. Nukleation, überlappende Pulse, CL bei 6, 3, 4 eV, N-polar: schlechtere OF	[51, 54]	2007
Paduano et al.			1150	Pufferschicht: NH ₃ konstant, TMAI-Pulse 15 s, Variation: P, Rotationsgeschwindigkeit	[90]	2002
Hirayama et al.	NH ₃ pulse-flow	1,3 nm	1200-1300	gepulste Pufferschicht kontinuierlich überwachsen (2x), deutlich reduzierte SDD, EDD	[91, 92]	2007
Chen et al.	PLOG (pulsed lateral overgrowth)		1150	Überwachsen strukturierter AlN-Schichten. TMAI konstant, NH ₃ gepulst 6-12 s, GR lateral/verti. 1/3, Versetzungen im Flügel $\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	[93]	2006

Tab. 4.1: Übersicht der Veröffentlichungen zu gepulstem Wachstum.

4.2 Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Wachstumsparameter

Ziel dieser Arbeit ist es, dicke AlN-Schichten auf Saphir abzuscheiden, die als Pseudosubstrat dienen können. Dabei ist es wünschenswert, nach möglichst kurzer Wachstumszeit Schichten von hoher Qualität zu erhalten. Das Wachstum wurde daher dahingehend optimiert, dass man Schichten mit einer geschlossenen Oberfläche erhält, die eine möglichst hohe kristalline Qualität besitzen. Dazu wurden verschiedene Ansätze zum Wachstumsstart, der Einfluss des V/III-Verhältnisses und der Pulslänge sowie der Einfluss von Wachstumstemperatur und Atmosphäre untersucht.

Generell ist zu beachten, dass der verwendete Reaktor nicht für das gepulste Wachstum spezifiziert ist und am Rand der Regelparame-ter betrieben wurde. Zum einen wurden recht große Gasflüsse zwischen Reaktor und Abgaslinie umgeschaltet, was dazu führt, dass das „Makeup System“ nicht in der Lage ist Druckschwankungen im Reaktor zu verhindern. Zum andern wurde die TMAI-Quelle bei einer erhöhten Bubblertemperatur betrieben, um eine höhere Konzentration der Metallorganika in der Gasphase zu erreichen. Die Temperatur liegt zwar innerhalb der Spezifikation, aber es ist nicht auszuschließen, dass der tatsächliche molare Fluss vom berechneten Wert abweicht. Ebenso wurde die Heizung am oberen Limit von 1070 - 1100 °C betrieben, da zum Zeitpunkt der Versuche noch kein hochtemperaturtauglicher Reaktor zur Verfügung stand. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist weiterhin zu berücksichtigen, dass teilweise Einzelproben der Serien nicht unmittelbar hintereinander hergestellt wurden und es daher möglich ist, dass Unterschiede bezüglich der Reaktorcharakteristik vorgelegen haben.

4.2.1 Allgemeine Wachstumsparameter

Alle Proben, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden, wurden in einem vertikalen MOVPE-Reaktor mit Duschkopf hergestellt, wie er in Abschnitt 2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxiesubsection.2.1.2 beschrieben wurde. Es wurden dabei für das gepulste Wachstum keine speziellen Änderungen am System, wie die Verwendung anderer Ventile oder Flussregler, die für schnelle Schaltvorgänge spezifiziert sind, vorgenommen. Als Substrat diente ausschließlich *c*-Saphir, also Saphir mit (0001)-Orientierung. Entsprechende 2'' Wafer wurden in der Regel vor dem Wachstum in sechstel Stücke gespalten, in demineralisiertem Wasser gespült und anschließend kurz bei der Wachstumstemperatur ausgeheizt, um potentielle Adsorbate zu entfernen.

Um die Reagenzien nur phasenweise anzubieten, wurde der entsprechende Trägergasstrom zwischen Reaktorlinie und Abgaslinie umgeschaltet, ohne dass der Fluss reduziert wurde. Der dauerhafte Trägergasstrom durch den Reaktor wurde konstant gehalten und betrug 10 slm (standard liter per minute). Wenn nicht anders angegeben, wurden die Proben unter reiner Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 50 Torr hergestellt. Der Fluss der Reagenzien betrug für NH₃ (700 sccm $\hat{=}$ 520 μ mol/s) und für TMAI (100 sccm $\hat{=}$ 1,26 μ mol/s),

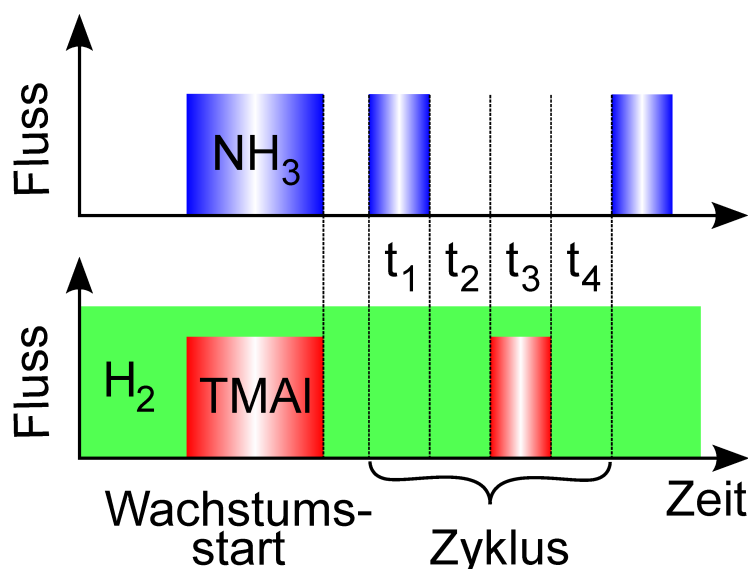


Abb. 4.1: Schema des gepulsten Wachstums. Die Balken stehen für einen Fluss der Gase in den Reaktor. Die Reagenzien werden nur phasenweise angeboten, wohingegen der H_2 -Fluss konstant ist.

wobei die Bubblertemperatur des TMAI auf 40°C erhöht wurde, um den Partialdruck und damit die Konzentration in der Gasphase zu erhöhen. Die normale Wachstumstemperatur war 1070°C und liegt damit etwas höher als die Temperatur, die in der Arbeitsgruppe standardmäßig für GaN verwendet wird ($T_{\text{GaN}} = 1050^\circ\text{C}$). Je nach Rezept wurde vor dem eigentlichen Schichtwachstum noch eine Vorbehandlung, wie eine Nitridation, als Wachstumsstart durchgeführt. Das Schichtwachstum wurde dann, wie in Abbildung 4.1 Skizze gepulstes Wachstumfigure.caption.74 dargestellt, durchgeführt.

Bei einem konstanten H_2 Grundfluss durch den Reaktor werden abwechselnd NH_3 und TMAI in den Reaktor und danach wieder in die Abgasleitung geleitet. Zwischen diese als Pulse bezeichneten Phasen wird meistens ein Spülschritt eingefügt, in dem nur H_2 in den Reaktor eingelassen wird. Die Zeiten der entsprechenden Pulse bzw. Spülschritte werden mit t_1 - t_4 bezeichnet, wobei t_1 immer die Länge des NH_3 -Pulses und t_3 die Länge des TMAI-Pulses angibt. Die Spülschritte haben demnach die Längen t_2 und t_4 . Die Pulse t_1 - t_4 werden zu einem Zyklus zusammengefasst, dessen Zeiten in Sekunden in vektorieller Form ($t_1/t_2/t_3/t_4$) angegeben werden.

Im Gegensatz zu den meisten im Abschnitt 4.1 Stand der Forschungsection.4.1 genannten Arbeiten ist die Wachstumsrate in dieser Arbeit deutlich größer als eine Monolage pro Zyklus, so dass sich der Wachstumsmechanismus von PALE unterscheiden muss. Entsprechende Unterschiede und theoretische Überlegungen werden in Abschnitt 4.2.3 Pulslängesubsection.4.2.3 diskutiert.

4.2.2 Wachstumsstart

Für das Wachstum auf Fremdsubstraten stellt der Wachstumsstart bzw. die Nukleation einen essentiellen Faktor dar. Wie im Abschnitt 2.1.5 Wachstum von Aluminiumnitrid subsection.2.1.5 beschrieben, sind die bekannten Methoden, die für die Herstellung von GaN verwendet werden, nicht erfolgversprechend, da AlN erst bei sehr hohen Temperaturen $> 1300^\circ\text{C}$ sublimiert [12]. Im Folgenden sollen daher alternative Ansätze vorgestellt werden, die für den Wachstumsstart verwendet wurden. Das eigentliche Schichtwachstum wurde in der Regel bei 1070°C und einem Pulsschema von (4/1/4/1) durchgeführt. Durch eine Wachstumszeit von 1800s wurden so Schichten mit einer Dicke von ca. 500 nm abgeschieden. Andernfalls werden die Schichtdicken explizit genannt.

Nukleationsschichten

In Abbildung 4.2 Einfluss des Wachstumsstart: Tieftemperaturnukleation figure.caption.76 ist eine REM-Aufnahme einer Proben zu sehen, deren Wachstum mit einer bei 650°C kontinuierlich abgeschiedenen Nukleationsschicht begonnen wurde. Die Schicht besteht aus länglichen Kristalliten, die entlang von drei Richtungen orientiert sind. In der Abbildung 4.2 Einfluss des Wachstumsstart: Tieftemperaturnukleation figure.caption.76b ist ein Polscan des $10\bar{1}0$ Reflexes zu sehen, der mit einer Integrationszeit von ca. 30s aufgenommen wurde. Die Reflexe sind somit sehr schwach, was auf eine geringe kristalline Qualität hindeutet. Wie für c -orientierte AlN zu erwarten, sind sechs Reflexe für $\psi \approx 90^\circ$ zu erkennen (1). Weiterhin sind jedoch sechs Reflexe bei $\psi \approx 25^\circ$ (2) und 12 sehr schwache Reflexe bei $\psi \approx 60^\circ$ zu erkennen (3). Dies lässt darauf schließen, dass sich primär Kristallite mit $11\bar{2}0$ Orientierung zur Oberfläche gebildet haben, was einer a -Flächen Orientierung entspricht. Die Kristallite führen ebenfalls zu den Reflexen unter $\psi \approx 90^\circ$, die unter derselben Orientierung bezüglich ϕ auftreten. Die 12 zusätzlichen Reflexe beruhen entweder auf einer weiteren, nicht im REM sichtbaren Phase oder stammen von einem Reflex, der einen sehr ähnlichen Braggwinkel besitzt. Da die Untersuchung symmetrischer Reflexe keine Intensität zeigte, ist zu vermuten, dass kein Material mit c -Orientierung vorliegt. Der Ansatz einer Tieftemperatur-Nukleationsschicht ist somit nicht geeignet zur Herstellung homogener AlN-Schichten.

In den Abbildungen 4.3 REM-Aufnahmen Variation Wachstumsstart figure.caption.77a - c sind weitere REM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlichem Wachstumsstart und darauf folgender Abscheidung von ca. 330 nm AlN zu sehen. In Abbildung a ist eine Probe zu sehen, die vor dem Schichtwachstum bei 1050°C für 700s nitridiert wurde. Diese Schicht besteht aus einzelnen Kristalliten mit einer Größe von 100 - 300 nm, die teilweise eine hexagonale Struktur und entsprechende Facetten auf der Oberfläche aufweisen. Als weiterer Ansatz wurde bei der Probe in Abbildung b bei 1070°C erst für 4s nur TMAI angeboten und dann für 20s eine Pufferschicht in kontinuierlichem Modus abgeschieden. Das Ergebnis ist eine glatte, geschlossene Oberfläche, die jedoch eine große Anzahl von

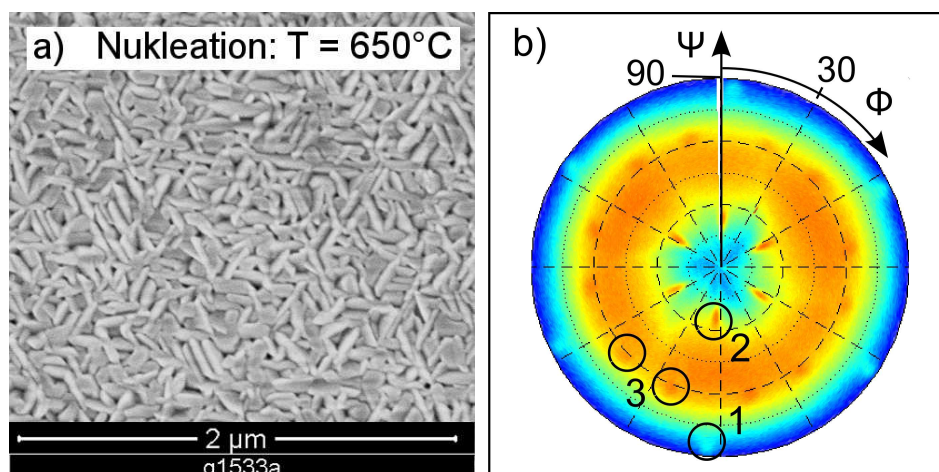


Abb. 4.2: REM-Aufnahme einer Probe mit kontinuierlich abgeschiedener Nukleationsschicht bei 650 °C (links). Polscan des $10\bar{1}0$ Reflex der entsprechenden Probe (rechts).

Löchern aufweist. Eine vergleichbare Oberfläche ergibt sich auch, wenn lediglich die Nukleationsschicht abgeschieden wird, indem TMAI und NH_3 zusammen angeboten werden (Abbildungen 4.3REM-Aufnahmen Variation Wachstumsstartfigure.caption.77c).

Alle diese Proben wurden auch mittels HRXRD untersucht und zeigten deutliche Intensität der symmetrischen Reflexe, so dass davon auszugehen ist, dass die Schichten aus c -Flächen orientiertem AlN bestehen.

Ätzversuche

In den Abbildungen 4.3REM-Aufnahmen Variation Wachstumsstartfigure.caption.77d - f sind REM-Aufnahmen der darüber abgebildeten Proben zu sehen, nachdem sie für 120 s in heißer KOH Lösung bei 80 °C geätzt wurden. Wie im Abschnitt 2.3.5 Bestimmung der Kristallpolarität subsection.2.3.5 beschrieben, lassen sich so Löcher besser sichtbar machen und vor allem die Polarität des Materials bestimmen.

Bei der Probe mit Nitridation bei 1050 °C wurden kleinere Kristallite vollständig entfernt und die verbleibenden Kristallite haben unregelmäßige Formen. Zum einen bieten die Kristallite natürlich eine große Oberfläche für den Angriff und zum anderen liegt die Vermutung nahe, dass, es sich um N-polares Material handelt.

Die Probe mit einer Metallisierung und der kontinuierlichen Nukleationsschicht zeigt hingegen immer noch eine geschlossene Oberfläche, in der sich die Größe der Löcher erhöht hat und deren Form die hexagonale Kristallstruktur widerspiegelt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass wie in Abschnitt 2.3.5 Bestimmung der Kristallpolarität subsection.2.3.5 beschrieben, die Ätzgeschwindigkeit abhängig von der kristallographischen Richtung ist. Bei der Probe in Abbildung b bzw. e könnten weiterhin Inversionsdomänen vorliegen, die Stickstoff-polares Material enthalten, das deutlich schneller geätzt wird, was die großen Löcher erklären würde.

In den Abbildungen 4.3REM-Aufnahmen Variation Wachstumsstartfigure.caption.77c bzw.

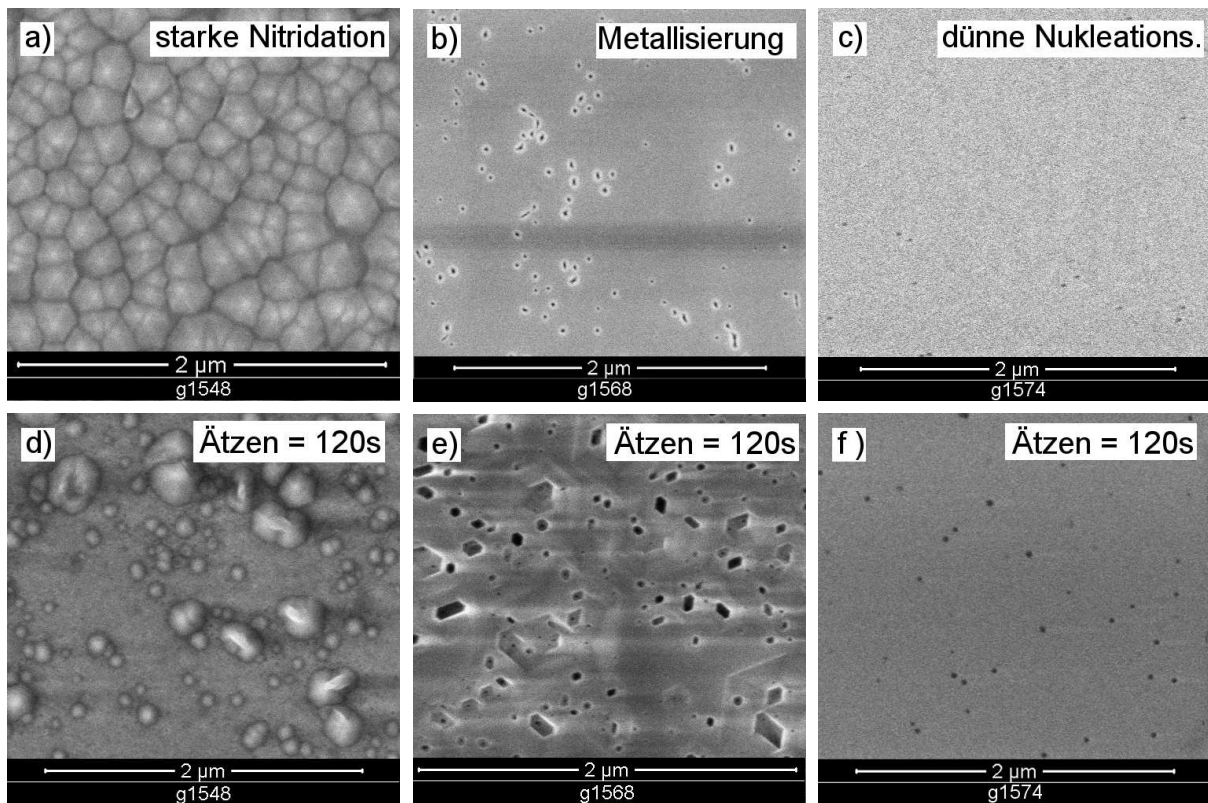


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlichem Wachstumsstart (a - c).

a) starke Nitridation bei 1050 °C, b) Metallisierung und kontinuierliche Nukleationsschicht bei 1070 °C, c) kurze Nitridation und kontinuierliche Nukleationsschicht
d - f) REM-Aufnahmen der oben abgebildeten Proben nach Ätzen in KOH-Lösung (120 s, 80 °C).

f ist die Probe zu sehen, bei der vor dem Schichtwachstum eine leichte wenige Nanometer dicke Nukleationsschicht in kontinuierlichem Modus bei 1070 °C abgeschieden wurde. Verglichen mit der Oberfläche vor dem Ätzen, hat sich die Anzahl der Löcher nicht erhöht und auch deren Größe ist weitestgehend gleich geblieben. Dies lässt darauf schließen, dass das Material Al-polar ist und vor allem keine Inversionsdomänen enthält, die bis zur Oberfläche reichen.

Direkter Wachstumsstart

In Abbildung 4.4 REM-Aufnahmen Variation Wachstumsstartfigure.caption.80 sind REM-Aufnahmen von Proben zu sehen, die ohne Nukleationsschicht direkt auf Saphir abgeschieden wurden. Der Unterschied zwischen den Proben besteht dabei in der Wahl des ersten Pulses.

Das Wachstum von Probe a wurde mit einem NH_3 -Puls begonnen und das Wachstum von

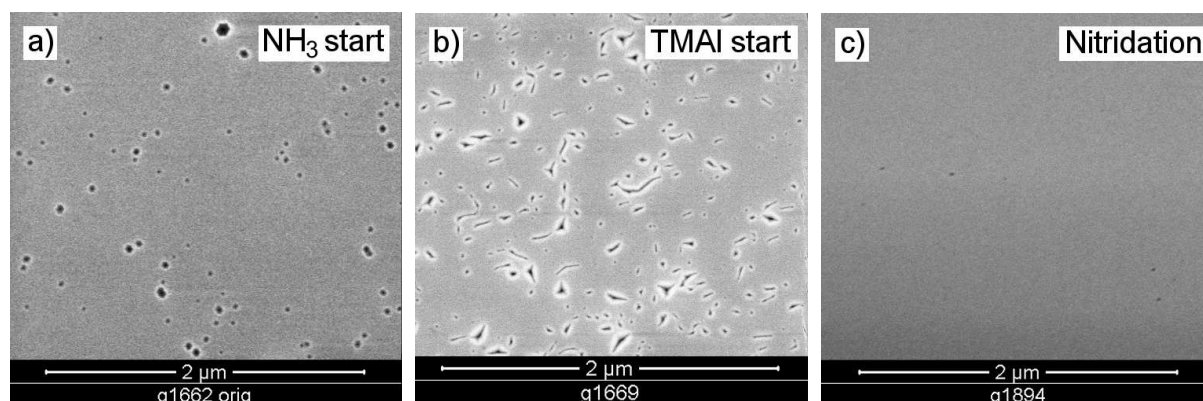


Abb. 4.4: REM-Aufnahmen von Proben mit Wachstumsstart ohne Nukleationsschicht. a) Erster Puls NH_3 , b) erster Puls TMAI, c) erster Puls 14 s NH_3 .

Probe b mit einem TMAI-Puls. Ansonsten wurden die Proben nach dem exakt gleichen Rezept hergestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Form der Löcher von rund bis hexagonal bei Probe a, zu länglich bis dreieckig bei Probe b ändert und sich die Dichte erhöht ($2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \Rightarrow 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$). Das Angebot von TMAI zu Beginn des Wachstums führt vermutlich zu einer vermehrten Bildung von Wachstumskeimen, was zur Ausbildung kleinerer Kristallite führt. In Abbildung 4.4 REM-Aufnahmen Variation Wachstumsstartfigure.caption.80c ist eine Probe zu sehen, bei der der erste NH_3 -Puls von 4 s auf 14 s verlängert wurde, was einer kurzen Nitridation entspricht. Die Dichte der Löcher ist deutlich reduziert und beträgt ca. $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Ein deutlicher Einfluss des Wachstumsstarts bzw. des ersten Pulses ist auch in der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe zu beobachten. In Abbildung 4.5 Rockingkurven Variation Wachstumsstartfigure.caption.81 sind die 0002 Rockingkurven dieser Proben zu sehen. Die Halbwertsbreiten der Proben mit NH_3 -Start und Nitridation sind nahezu identisch, wohingegen die HWB der Probe mit TMAI-Start um den Faktor 5 größer ist. Dies bestätigt die Annahme, dass die kristalline Qualität geringer ist.

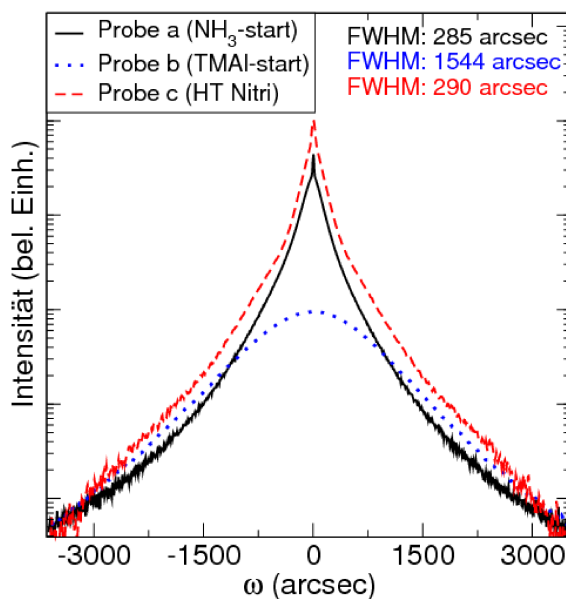


Abb. 4.5: 0002 Rockingkurven der Proben ohne Nukleationsschicht. Die Intensitäten wurden zur besseren Übersicht angepasst. a) Erster Puls NH_3 , b) erster Puls TMAI, c) erster Puls 14 s NH_3 .

Nitridation

In einer weiteren Serie wurde untersucht, welchen Einfluss die Länge der Nitridation auf die Qualität der Proben hat. In Abbildung 4.6 sind Proben zu sehen, die für Zeiten zwischen 5 s und 120 s nitridiert wurden. Nach einem anfänglichen Sinken der Lochdichte steigt diese mit zunehmender Zeit an, so dass man bei einer verhältnismäßig langen Nitridation wieder klar separierte Kristallite erhält. Aus Untersuchungen zum Wachstum von GaN ist bekannt, dass während der Nitridation Sauerstoff der Saphiroberfläche durch Stickstoff ersetzt wird (siehe z.B. Dissertation T. Aschenbrenner [94]). Es bilden sich so einzelne Flächen aus, die z.B. im RHEED zu sehen sind und im folgenden Wachstum als Nukleationszentren dienen. Durch eine lange Nitridation geschieht dies in einem größeren Maße, was offensichtlich nachteilig für die Nukleation von AlN ist, weil es dazu führt, dass die Kristallite während des Schichtwachstums nicht koaleszieren. Die Nitridationszeit ist somit essentiell für die Anzahl der ausgebildeten Nukleationskeime und hat ein Optimum bei 10 s zuzüglich 4 s für den ersten Puls.

4.2.3 Einfluss der Pulslänge

Wie bereits im Abschnitt 4.1 beschrieben, werden verschiedene Konzepte für das gepulste Wachstum genutzt. In dieser Arbeit wurde jedoch nur ein Pulsschema genutzt, in dem sich die Pulse der Reagenzien nicht überschneiden. Variiert wurde dafür die Länge der Pulse, wobei durch eine symmetrische Veränderung von t_1 und t_3 das V/III-Verhältnis konstant bleibt und durch eine Veränderung von t_1/t_3 das

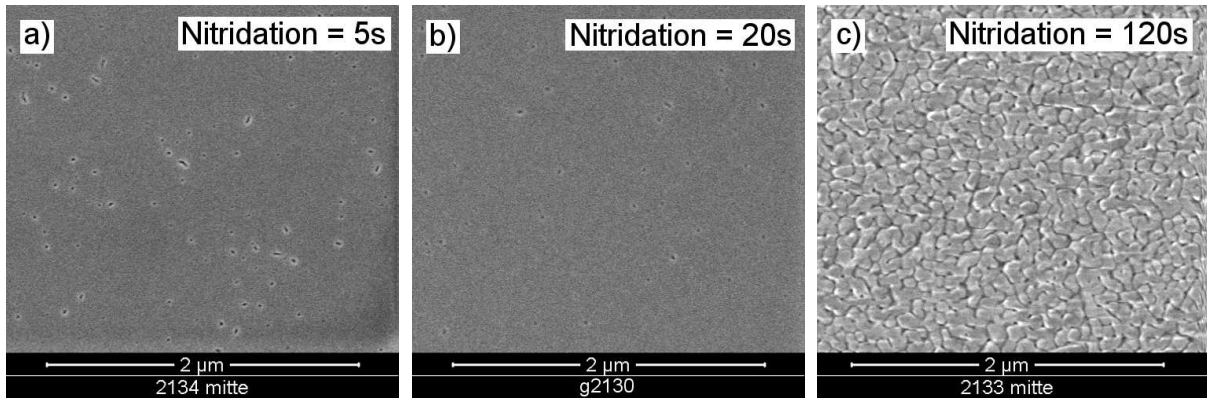


Abb. 4.6: REM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlich langer Nitridation bei 1070 °C. a) 5 s, b) 20 s, c) 120 s.

V/III-Verhältnis variiert wird. Generell wird immer ein nominelles V/III-Verhältnis angegeben, das sich analog zu Gleichung 2.2 Metallorganische Gasphasenepitaxieequation.2.1.2 berechnet, indem es mit den Pulslängen t_1 , t_3 skaliert wird:

$$V/III = \frac{F_{\text{mol}}(\text{NH}_3) \cdot t_1}{F_{\text{mol}}(\text{TMAI}) \cdot t_3} \quad (4.1)$$

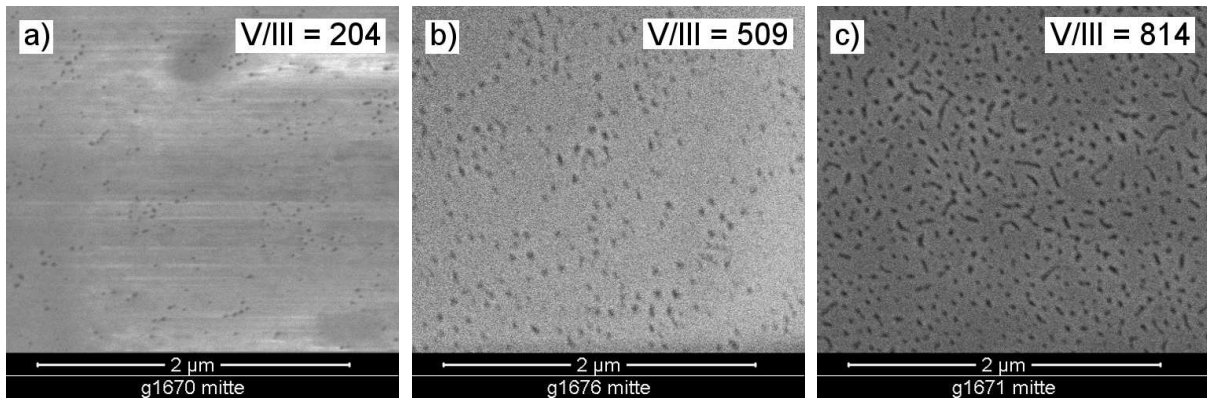


Abb. 4.7: REM-Aufnahmen von Proben, hergestellt bei durch Pulslänge variiertem V/III-Verhältnis. a) V/III = 204, b) V/III = 509, c) V/III = 814.

In einer ersten Serie wurde die Pulslänge beider Reagenzien zwischen 3 s und 6 s variiert, wobei das V/III-Verhältnis konstant bei 407 lag. Dies führte weder bezüglich der Oberflächenmorphologie noch bezüglich der Breite der Röntgenreflexe zu einer systematischen Änderung, so dass im Weiteren eine Pulslänge von 4 s als Standardwert verwendet wurde. Wie bereits erwähnt, lässt sich durch die Pulszeiten auch das effektive V/III-Verhältnis variieren. In Abbildung 4.7 REM-Aufnahmen Variation V/III-Verhältnisfigure.caption.84 sind SEM Aufnahmen von Proben zu sehen, die bei verschiedenen V/III-Verhältnissen abgeschieden wurden. Da diese ohne Nitridation hergestellt wurden, ist die Dichte der Löcher

deutlich höher als bei Proben im vorigen Abschnitt. Es ist zu erkennen, dass die Dichte mit steigendem V/III-Verhältnis zunimmt und sich bei $V/III = 800$ eher längliche Löcher bilden. Weiterhin nimmt die Wachstumsrate linear um ca. 50 % ab. Bezüglich der mittels HRXRD bestimmten Versetzungsdichten ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die geringsten HWB wurden allerdings bei einem V/III-Verhältnis von 407 erzielt, so dass diese für die meisten nachfolgend hergestellten Proben verwendet wurde.

Einfluss des Spülschritts

Weiterhin wurde der Einfluss des zweiten Spülschrittes t_4 untersucht. In zwei Serien bei leicht unterschiedlicher Temperatur und Nitridationszeiten (Serie 1: 20 s und Serie 2: 5 s), wurde dieser zwischen 1 und 4 s variiert. Wie man anhand von Abbildung 4.8 Graph SDD vs. Länge Spülschrittfigure.caption.86 sehen kann, nimmt die Schraubenversetzungsdichte (SDD) für Serie 2 leicht mit der Spülzeit ab. Bei der hier nicht dargestellten Stufenversetzungsdichte (EDD) ist hingegen kein Trend zu sehen. Ein deutlicher Einfluss ist auch bei der Dichte der Löcher in Abbildung 4.9 Graph Lochdichte vs. Länge Spülschrittfigure.caption.86 zu erkennen, die von ca. $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ auf $7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ reduziert werden konnte. Weiterhin ist das Wachstum effektiver, da sich die Wachstumsrate pro Zyklus um ca. 6% erhöht, was durch eine geringere Bildung von Partikeln zu erklären ist.

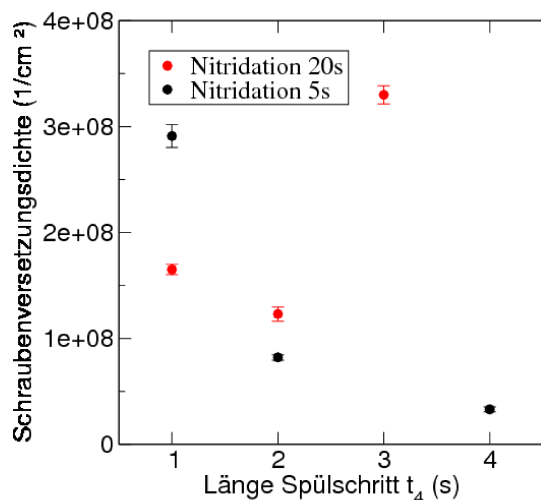


Abb. 4.8: Einfluss des Spülschrittes t_4 auf die Schraubenversetzungsdichte. Serie 1 bei 1075 °C und 20 s Nitridation (rote Punkte) und Serie 2 bei 1100 °C und 5 s Nitridation (schwarze Punkte) hergestellt.

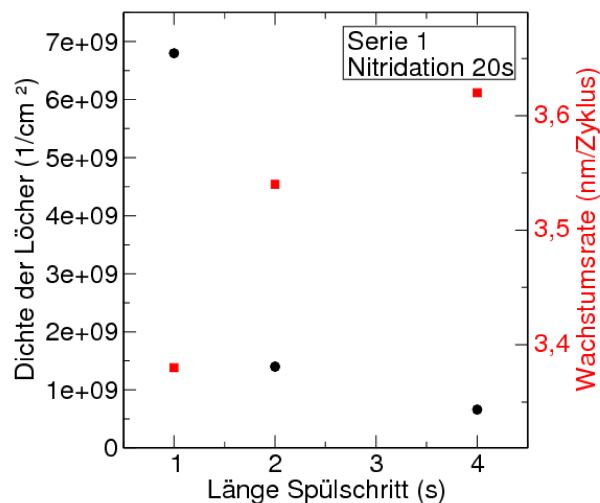


Abb. 4.9: Einfluss des Spülschrittes t_4 (Serie 1) auf die Dichte der Löcher und die Wachstumsrate pro Zyklus

4.2.4 Wachstumsprinzip

Weitere Hinweise auf das Wachstumsprinzip sind auch aus der in situ Reflektometrie in Abbildung 4.10 In situ Reflektometrie gepulstes Wachstumfigure.caption.87 abzulesen. An der Übersichtskurve links ist zu erkennen, dass die Probe während des gesamten Wachstums glatt ist, da die Amplitude konstant bleibt. Im rechts dargestellten Ausschnitt ist dagegen das Verhalten während eines Zyklus zu erkennen, der in diesem Fall 13 s beträgt (4/1/4/4). Die farblich markierten Bereiche kennzeichnen die einzelnen Pulse, wobei der exakte Beginn des ersten Pulses auf Grund von internen Verzögerungen in der MOVPE auf ca. eine Sekunde genau geschätzt werden muss. Zum einen vergeht eine gewisse Zeit, bis die Gase nach Schalten der Ventile in den Reaktor gelangen, vor allem wird aber bei der Reflektometrie nur ein Messwert pro Sekunde aufgenommen. In der Zeit des TMAI Pulses und des folgenden Spülschrittes (t_3 , t_4) steigt die Reflektivität stark an und bleibt während des NH_3 Pulses und des kurzen Spülschrittes weitestgehend konstant. An der fallenden Flanke der Schichtdickenoszillation ist das Bild ähnlich, mit dem Unterschied, dass die Reflektivität während des TMAI Pulses sinkt. Die starke Änderung der Reflektivität ist dabei in beiden Fällen durch eine Zunahme der Schichtdicke zu erklären.

Während der Pulse t_3 und t_4 reagiert angebotenes TMAI also mit vorhandenem NH_3 an der Substratoberfläche und führt zu einer Erhöhung der Schichtdicke. Während des Spülschrittes t_4 findet erst auch noch Wachstum statt, dann vermutlich nur noch eine gewisse Diffusion von Aluminium, die zu glatteren Oberflächen führt. Die Diffusion ist zu diesem Zeitpunkt höher, da weniger NH_3 bzw. N^* vorhanden ist, das, wie von Jindal et al. [57] beschrieben, die Bindungsenergie für Al-Atome an der Oberfläche erhöht.

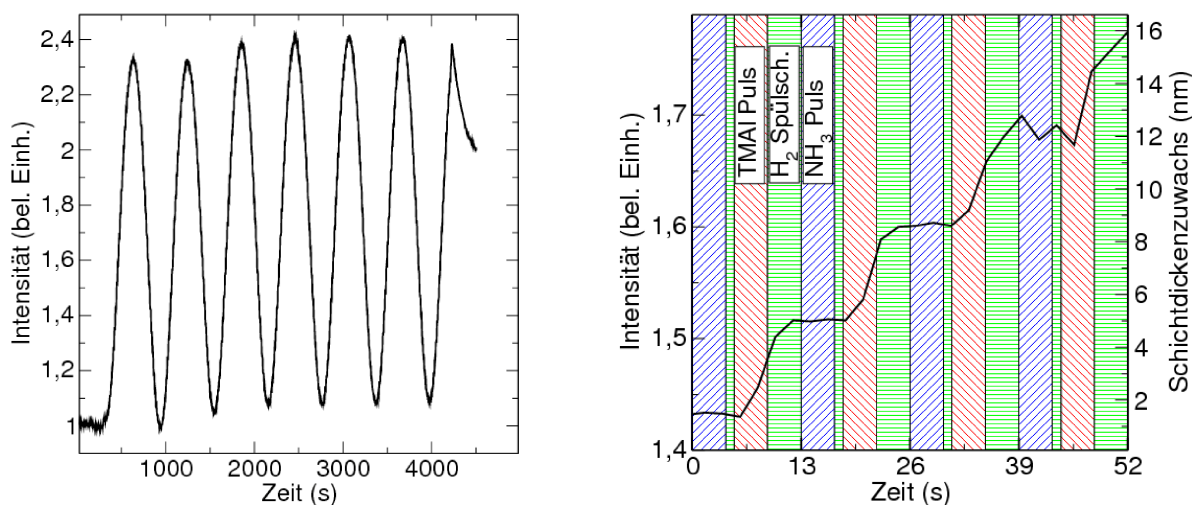


Abb. 4.10: In situ Reflektometrie während des gepulsten Wachstums.

Links: Konstante Amplitude über gesamtes Wachstum sagt glatte Schichten vorher.

Rechts: Ausschnitt aus Reflektometrie-Kurve für Pulsschema (4/1/4/4). Die Zeitpunkte der einzelnen Pulse sind farblich markiert und auf ca. 1 s genau zu bestimmen.

Während des NH_3 Pulses und dem Spülschritt t_2 findet im Rahmen der Messgenauigkeit kein Schichtwachstum statt, da kein TMAI mehr vorhanden ist. Statt dessen wird dem Reaktor wieder NH_3 zugeführt, das eine Benetzungsschicht auf dem Substrat bildet und im folgenden Zyklus verbraucht wird.

4.2.5 Einfluss des V/III-Verhältnisses

Das V/III-Verhältnis wurde ebenfalls durch die Flüsse der Reagenzien variiert, wobei ein Pulsschema der Form (2/1/4/1) verwendet wurde. Der NH_3 Fluss wurde zwischen 700 sccm und 1000 sccm variiert, was einem molaren Fluss von $520 \mu\text{mol/s}$ bzw. $744 \mu\text{mol/s}$ entspricht. Der TMAI Fluss wurde zwischen 70 sccm und 100 sccm variiert und weiterhin wurde die Bubblertemperatur zwischen 30°C und 40°C variiert, wodurch sich Flüsse zwischen $0,5 \mu\text{mol/s}$ und $1,3 \mu\text{mol/s}$ ergeben. Es wurden zwei Serien von Proben bei leicht unterschiedlichen Temperaturen von nominell 1070°C und 1060°C hergestellt. Vor dem Schichtwachstum wurde wieder eine Nitridation für 10 s bei der Wachstumstemperatur durchgeführt. In Abbildung 4.11 REM-Aufnahmen Variation V/III-Verhältnisfigure.caption.88 sind REM-Aufnahmen von Proben mit zunehmenden V/III-Verhältnis zu sehen, die bei 1060°C hergestellt wurden. Alle Proben haben eine glatte, geschlossenen Oberfläche, wobei die Probe mit $\text{V/III} = 204$ nahezu keine Löcher aufweist. Mit zunehmendem V/III-Verhältnis nimmt die Dichte der Löcher von ca. $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ auf $6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ zu. Der gleiche Trend, jedoch bei einer deutlich höhere Dichte an Löchern, ist auch bei den Proben zu sehen, die bei nominell 1070°C hergestellt wurden. Zu erklären ist die höhere Lochdichte durch eine in der Realität deutlich von 1070°C verschiedene Temperatur. Diese Temperaturabweichung ist plausibel, da die Temperaturkalibrierung des Reaktors bei diesen Proben

nicht korrekt war.

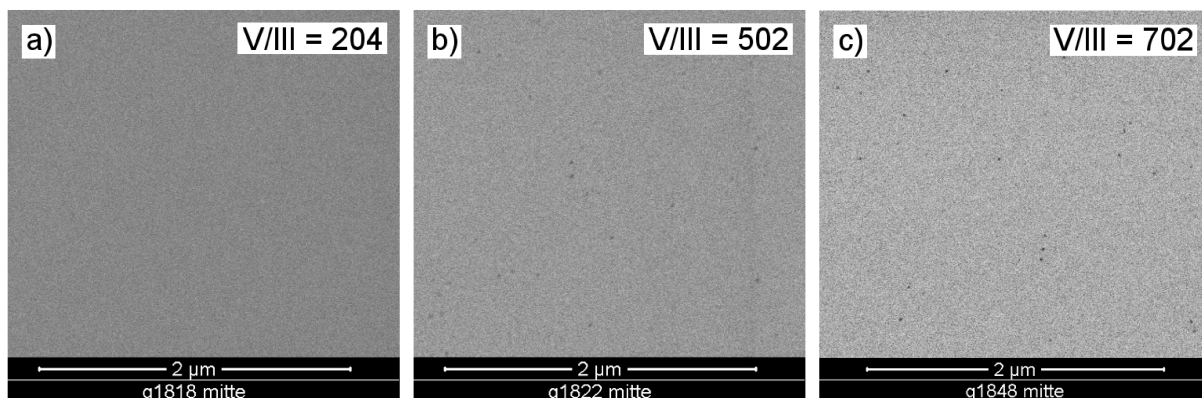


Abb. 4.11: REM-Aufnahmen von Proben, hergestellt bei einem durch Flüsse (NH_3 und TMAI) variiertem V/III-Verhältnis. a) V/III = 204, b) V/III = 502, c) V/III = 702.

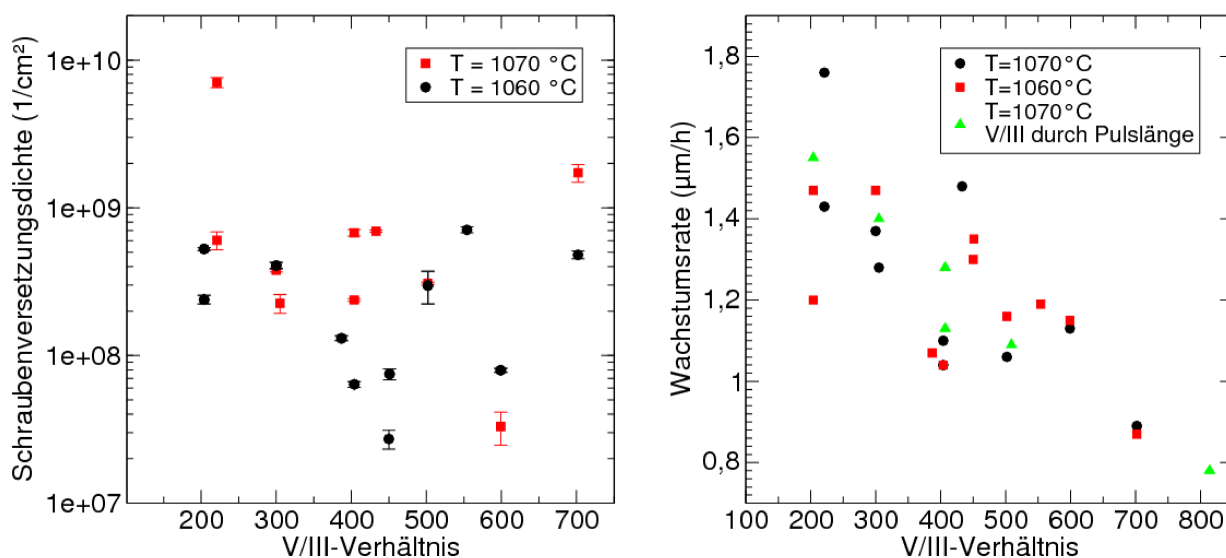


Abb. 4.12: Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Schraubenversetzungsdichte und die Wachstumsrate. Proben in zwei Serien hergestellt (schwarze Punkte 1070°C , rote Quadrate 1060°C).

Wie man in der Abbildung 4.12 Graph SDD vs. V/III-Verhältnisfigure.caption.89 sehen kann, ist aus den HRXRD-Untersuchungen kein Trend zu erkennen, da die Schraubenversetzungsdichte zwischen $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ und $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ streut. Lediglich die Versetzungsdichte der Proben, die bei 1060°C hergestellt wurden (schwarze Punkte), zeigt ein Minimum bei ca. V/III = 450. Allerdings konnte die geringe Versetzungsdichte nicht sicher reproduziert werden.

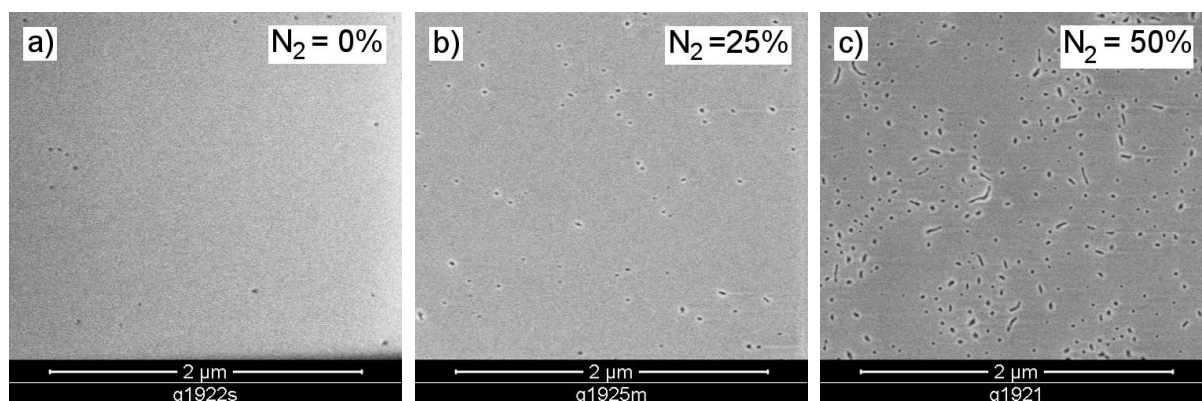


Abb. 4.13: REM-Aufnahmen von Proben, hergestellt bei zunehmendem Stickstoffanteil in der H_2 -Atmosphäre. Anteil N_2 a) 0 %, b) 25 %, c) 50 %.

Die Stufenversetzungsdichte zeigt hingegen für beide Serien keinen Trend und liegt im Bereich zwischen $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (hier nicht gezeigt).

Im rechten Graphen ist die Wachstumsrate gegen das V/III-Verhältnis aufgetragen. Mit zunehmendem V/III-Verhältnis sinkt die Wachstumsrate um ca. 50 %, wobei auch hier eine starke Streuung festzustellen ist. Zu erklären ist dies durch vermehrte Vorreaktionen in der Gasphase, da mit steigendem NH_3 -Anteil die Wahrscheinlichkeit für ein Aufeinandertreffen der Reagenzien steigt.

4.2.6 Einfluss von N_2 in der Atmosphäre

Wie bereits erwähnt, wurden die Proben normalerweise in einer reinen Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Im Folgenden soll nun der Einfluss eines erhöhten Anteils von molekularem Stickstoff in der Atmosphäre dargestellt werden. Die Proben wurden bei 1060°C und einem V/III-Verhältnis von 407, Pulsschema (4/1/4/1), nach 10 s Nitridation hergestellt. Je nach Probe wurde während des gesamten Wachstums bis zu 50% des Trägergases durch N_2 ersetzt.

Wie man in Abbildung 4.13 REM-Aufnahmen Variation N_2 in Atmosphärefigure.caption.90 sehen kann, nimmt mit zunehmendem N_2 -Anteil die Dichte der Löcher zu und es bilden sich zusätzlich längliche Gräben. Bezüglich der Versetzungsdichten ist hingegen kein eindeutiger Trend zu erkennen (Abbildung 4.14 Graph GR, SDD vs. N_2 Anteilfigure.caption.91). Im rechten Graph ist zu sehen, dass die Wachstumsrate bis ca. 15 % konstant ist und dann um ca. 20% abnimmt.

Zu erklären ist der Effekt durch die deutlich verschiedenen Wärmekapazitäten und Viskositäten von Wasserstoff und Stickstoff, die in Tabelle 2.1 Ausgewählte Materialparameter für Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak.table.caption.16 dargestellt sind. Dies führt dazu, dass unter Stickstoffatmosphäre ein anderer Wärmeübertrag zwischen Heizung, Suszeptor und Reaktorwand stattfindet, so dass die Probe eine andere Temperatur besitzt. Die höhere Viskosität von Stickstoff führt dazu, dass sich eine dickere Grenzschicht über der

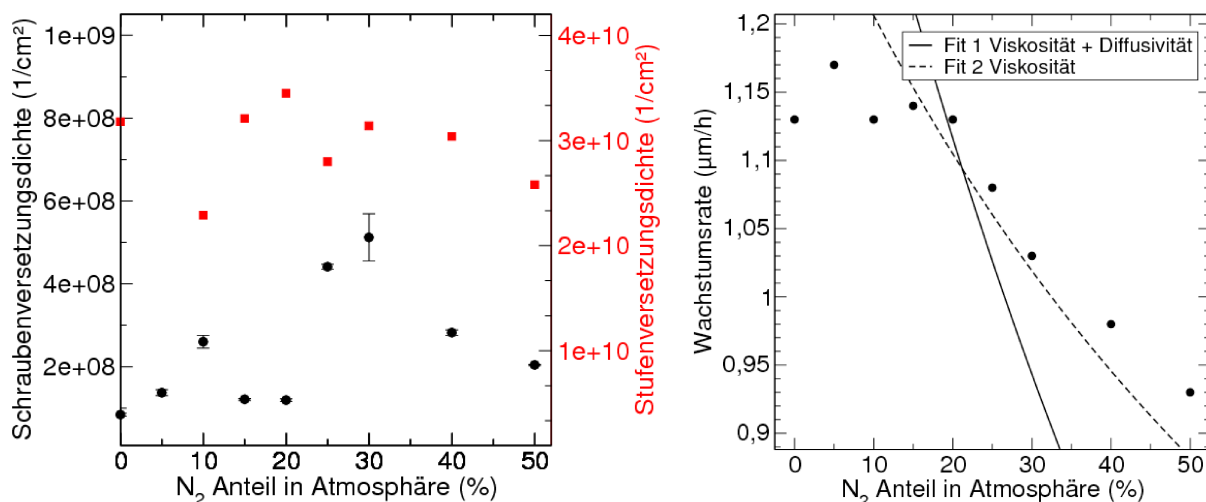


Abb. 4.14: Einfluss des N_2 -Anteils in der Atmosphäre auf die Versetzungsdichten (links) und die Wachstumsrate (rechts). Simulation der Wachstumsrate nach Gleichung 2.6 Simulation der Wachstumsrateequation.2.1.6 für den Bereich $> 15\%$. Dabei wurde der Einfluss der Viskosität und im Fit 1 zusätzlich die Diffusivität berücksichtigt.

Probe ausbildet und die Reagenzien langsamer und weniger effektiv zur Probenoberfläche diffundieren. Entsprechende Annahmen wurden auch für den Fit nach Gleichung 2.6 Simulation der Wachstumsrateequation.2.1.6 berücksichtigt. Für den Fit 1 wurde sowohl der Einfluss der veränderten Viskosität, als auch der Einfluss einer verringerten Diffusivität von NH_3 in N_2 berücksichtigt. Im Fit 2 wurde hingegen nur die Veränderung der Viskosität berücksichtigt. Da der Fit 1 die Messwerte weniger gut wiedergibt, ist zu vermuten, dass der Einfluss der Diffusivität im gepulsten Wachstum eine untergeordnete Rolle spielt, da sonst mit einem stärkeren Einfluss zu rechnen wäre. Generell ist zu beachten, dass das Modell für ein kontinuierliches Wachstum entwickelt wurde und daher hier nur eingeschränkt gültig ist. Insgesamt führt Stickstoff in der Atmosphäre aber zu vermehrten Vorreaktionen, welche die Wachstumsrate verringern.

4.2.7 Einfluss der Temperatur

In der Abbildung 4.15 REM-Aufnahmen Variation Wachstumstemperaturfigure.caption.92 sind SEM-Aufnahmen von Proben zu sehen, die bei einem V/III-Verhältnis von 407 und einem Pulsschema (4/1/4/1) hergestellt wurden. Betrachtet wird der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Oberflächenmorphologie. Bei einer Temperatur von $980^\circ C$ bildeten sich Schichten, die vollständig von Gräben durchzogen sind, wodurch sich eine meanderförmige Struktur bildet. Mit steigender Temperatur schließen sich die Gräben, so dass man bei $1020^\circ C$ eine weitestgehend geschlossenen Oberfläche erhält, die jedoch eine große Anzahl, teils länglicher Gräben enthält. Der Abstand zwischen diesen entspricht dabei der Breite der Meander der vorigen Probe. Mit weiter steigender Temperatur schließen sich die länglichen Löcher und es bleiben lediglich vereinzelt kleine Löcher mit einer Dichte von

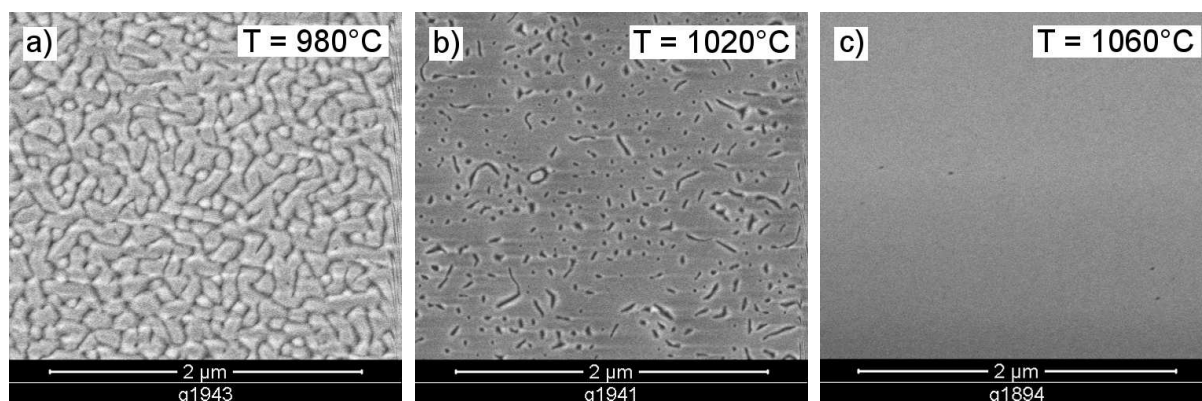


Abb. 4.15: REM-Aufnahmen zum Einfluss der Wachstumstemperatur. a) 980 °C, b) 1020 °C, c) 1060 °C.

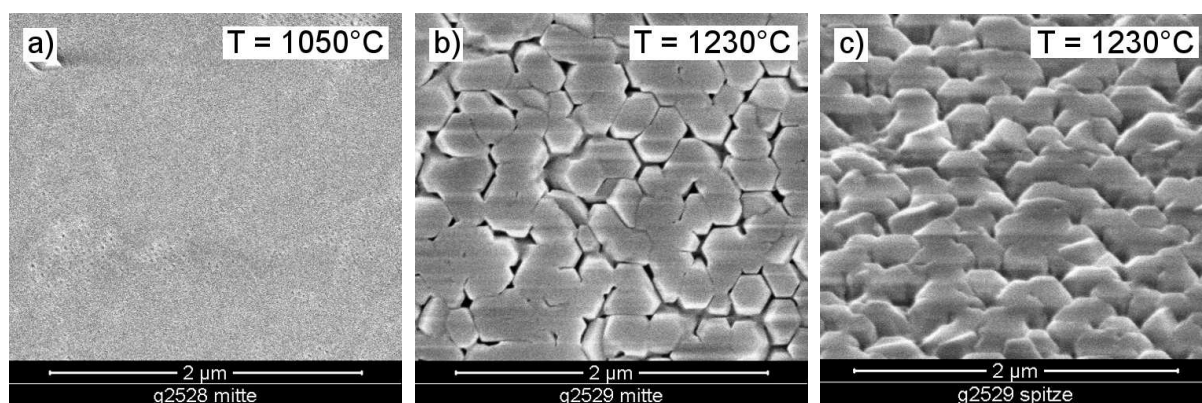


Abb. 4.16: Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Morphologie bei einem V/III-Verhältnis von 157: a) 1050 °C, b) 1230 °C, c) 1230 °C in Vogelperspektive unter 38° aufgenommen.

$2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ zurück. Bezüglich der Versetzungsdichten (nicht dargestellt) ist ebenfalls ein leichter Rückgang zu erkennen, wobei die Messwerte wieder sehr stark streuen.

Dies alles deutet darauf hin, dass bei geringen Temperaturen die laterale Wachstumsrate eingeschränkt ist und vorhandene Kristallite gleichmäßig in vertikaler Richtung wachsen. Mit Erhöhung der Temperatur steigt die Oberflächenmobilität der Addukte, was zu einem erhöhten lateralen Wachstum führt, so dass sich die Lücken zwischen den Körnern schließen. Da weiterhin die absolute Wachstumsrate in z-Richtung unabhängig von der Temperatur ist, kann man davon ausgehen, dass alle Edukte ab 980 °C vollständig dissoziieren und somit dem Schichtwachstum zur Verfügung stehen. Wie zu erwarten, liefert eine möglichst hohe Wachstumstemperatur die besten Ergebnisse.

Dem gegenüber stehen zwei Proben, die deutlich später in einem modifizierten Reaktor hergestellt wurden. Diese wurden mit einem deutlich geringeren V/III-Verhältnis von 157 bei 1050 °C bzw. vollständig bei 1230 °C hergestellt. REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.16 zu sehen. Die ers-

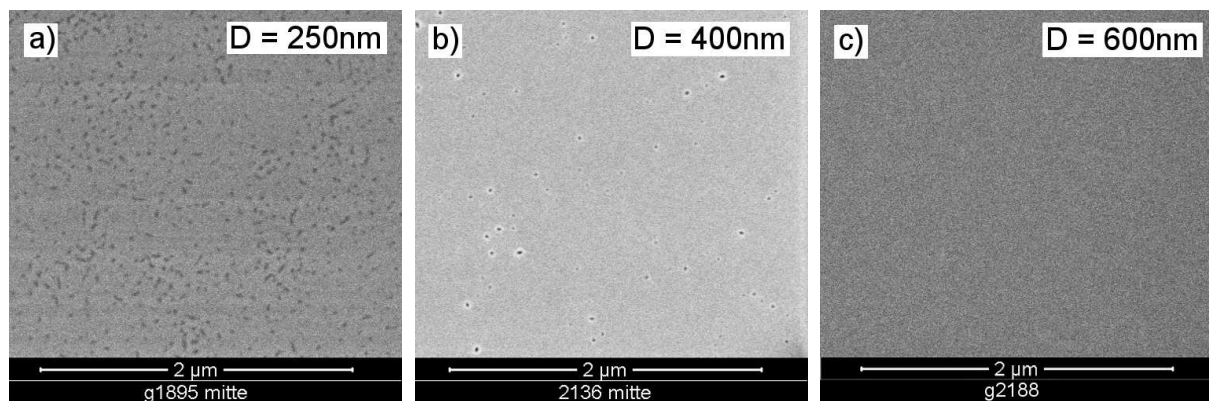


Abb. 4.17: REM-Aufnahmen von Proben mit zunehmender Dicke: a) 250 nm, b) 400 nm, c) 600 nm.

te Probe hat eine vergleichbare Morphologie und Versetzungsdichte wie die gerade betrachteten Proben und kann somit als Referenz gesehen werden. Dem gegenüber besteht die bei 1230 °C hergestellte Probe aus klar separierten Kristalliten. Entweder führt die deutlich erhöhte Wachstumstemperatur wieder zu einem reduzierten lateralen Wachstum und unterdrückt die Koaleszenz von Kristalliten oder die Ursache für die unterschiedliche Morphologie ist in der Nukleation zu suchen.

Eine reduzierte laterale Wachstumsrate könnte erklären, warum die in Abschnitt 4.2.5V/III-Verhältnissubsection.4.2.5 (Einfluss des V/III-Verhältnisses) vorgestellten Probenserien Unterschiede in der Morphologie aufweisen. Es wäre somit möglich, dass die Wachstumstemperatur der zweiten Serie tatsächlich höher war und die ideale Wachstumstemperatur in einem sehr kleinen Bereich liegt.

Der Einfluss der Nukleation wurde bisher nicht weiter untersucht. Ein Ansatz hierfür wäre jedoch, das Wachstum bei 1230 °C zu beginnen und dann die Temperatur zu senken oder umgekehrt die Nitridation und ein kurzes Schichtwachstum bei 1050 °C durchzuführen und dann bei 1230 °C die eigentliche Schicht abzuscheiden.

4.2.8 Einfluss der Probendicke

Für die Verwendung von AlN Schichten als Template ist es von Interesse, ab welcher Dicke die Qualität ausreichend ist, bzw. die Schicht relaxiert ist und sich der Verspannungszustand nicht mehr signifikant ändert. Wie man anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.17REM-Aufnahmen Variation Dickefigure.caption.94 sehen kann, liegen bei einer Schichtdicke von ca. 400 nm bereits glatte, geschlossenen Schichten vor, die jedoch noch eine große Anzahl Löcher aufweisen. Diese nimmt mit steigender Schichtdicke ab, so dass ab 600 nm nur noch Löcher in einer Dichte von $< 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ vorhanden sind. Einen scheinbar gegenläufigen Trend kann man hingegen aus den HRXRD-Messungen in Abbildung 4.18Einfluss Schichtdicke auf SDD und Braggpositionfigure.caption.95 ablesen. Die Schraubenversetzungsdichte ist bis ca. 550 nm konstant und nimmt dann linear zu. Die

Stufenversetzungsdichte zeigt hingegen wieder keinen Trend. Zu erklären ist die Zunahme der Schraubenversetzungsdichte jedoch durch die Koaleszenz der Kristallite, bei der Versetzungen an den Korngrenzen eingebaut werden.

Ein weiterer Einfluss ist in der Auswertung der $2\theta/\omega$ -Scans im rechten Teil der Abbildung 4.18 Einfluss Schichtdicke auf SDD und Braggpositionfigure.caption.95 zu sehen. Hier sind Messungen des 0002 Reflexes für verschiedene Dicken aufgetragen, wobei die Intensität aus Gründen der Übersichtlichkeit angepasst wurde. Die senkrechte Linie markiert den Winkel, unter dem der Reflex einer unverspannten AlN-Schicht zu erwarten ist. Die 400 nm Probe zeigt ein deutliches Maximum und etliche Nebenmaxima, die sogenannten Fringe Peaks, die durch Mehrfachstreuung an den Schichten entstehen. Für die dickeren Proben sind diese nur noch schwach bzw. gar nicht zu erkennen, was im Einklang mit der Theorie steht. Stattdessen ist ab 500 nm Dicke eine Doppelspitze zu erkennen, deren rechte Spitze zunehmend dominiert. Weiterhin ist zu erkennen, dass das Maximum mit zunehmender Dicke zu größeren Winkeln schiebt, die Gitterkonstante des Materials also kleiner wird. Zu erklären ist dies dadurch, dass das AlN auf Grund der Gitterfehlانpassung zum Substrat bis zu einer gewissen Dicke kompressiv verspannt aufwächst. Durch zunehmende Koaleszenz von Kristalliten, die durch das Verschwinden der Löcher gekennzeichnet ist, wird dann eine tensile Gegenspannung aufgebaut. Eine ausführlichere Diskussion ist im Abschnitt 5.2.7 Analyse der Verspannung subsection.5.2.7 zu finden, da dieser Effekt auch bei der Herstellung von AlN in kontinuierlichem Wachstum auftritt.

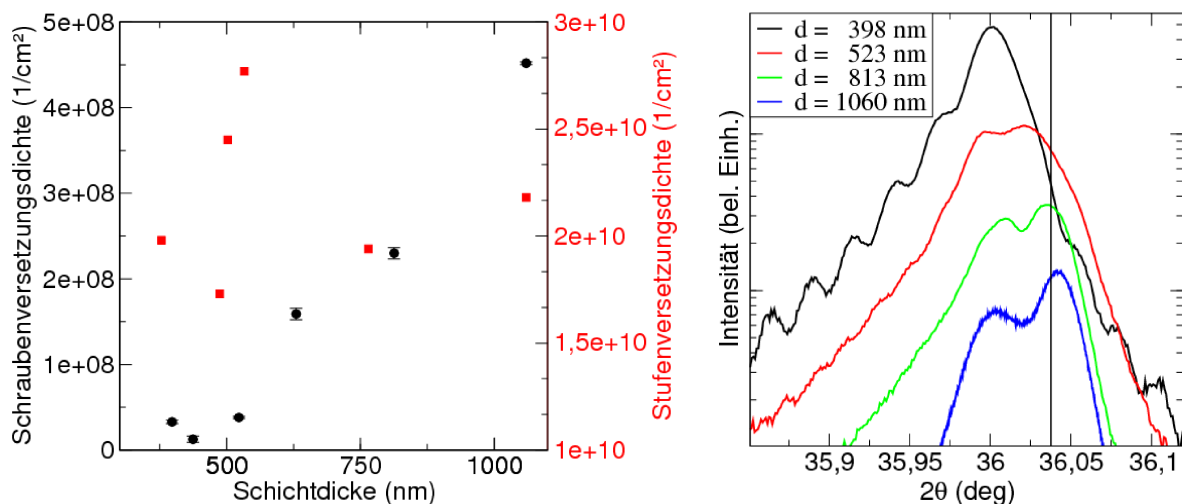


Abb. 4.18: links: Einfluss der Schichtdicke auf die Versetzungsdichten
rechts: $2\theta/\omega$ -Scans von Proben mit unterschiedlicher Dicke. Wert für unverspanntes AlN durch senkrechte Linie gekennzeichnet.

4.2.9 Einfluss der MOVPE-Anlage

Im folgenden Abschnitt sollen einige Effekte vorgestellt und diskutiert werden, die vermutlich durch Änderungen am MOVPE Reaktor hervorgerufen wurden. Im Rahmen einer

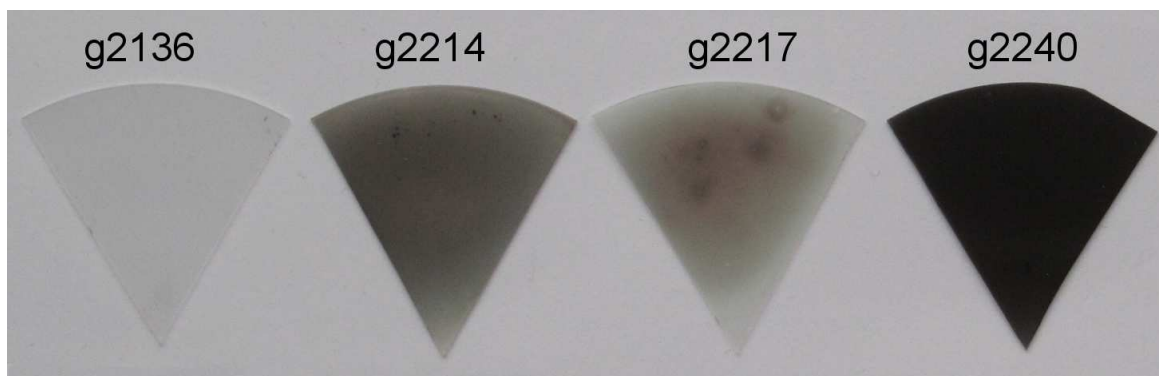


Abb. 4.19: Optische Unterschiede zwischen Proben, die nach dem Reaktorumbau hergestellt wurden. (g2136) vor Umbau, (g2214) gleiches Rezept wie g2136 nach Umbau, (g2217) $T = 1200^\circ\text{C}$, (g2240) wie g2136, geringere Druckschwankung.

Modifikation für höhere Wachstumstemperaturen wurde primär eine andere, stärkere Heizung in den Reaktor eingebaut. Weiterhin wurde, auf Grund einer Leckage des Kühlsystems, ein neuer, baugleicher Duschkopf eingebaut und ebenfalls wegen einer Fehlfunktion die Steuereinheit der Druckregelung generalüberholt. Abgesehen von der Heizung, sollte der Reaktor jedoch die gleichen Eigenschaften haben wie vor den Reparaturen. Für das Wachstum von GaN-Pseudosubstraten traf dies auch weitestgehend zu, da lediglich einige Temperaturen und Wachstumszeiten angepasst werden mussten.

Für das Wachstum von AlN zeigte sich jedoch, dass Proben, die nach dem Umbau hergestellt wurden, deutliche Unterschiede aufwiesen, obwohl die Parameter verwendet wurden, die zuvor die besten Ergebnisse lieferten ($P = 50$ Torr, $T = 1100^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 407$, Puls (4/1/4/4)). Eine weitere Fehlerquelle stellten die Substrate dar, da einige Saphir Wafer aus der verwendeten Charge verschmutzt waren, was zu weiteren Inhomogenitäten der Schichten führte.

Während des Wachstums war in der in situ Reflektometrie ein deutlicher Rückgang der Intensität festzustellen und ebenfalls war die Wachstumsrate um ca. 40% geringer. Optisch unterscheiden sich die Schichten ebenfalls deutlich (Abbildung 4.19). Die Oberfläche erscheint zwar immer noch spiegelnd glatt, der Kristall ist aber deutlich dunkler bis hin zu schwarz. Mögliche Erklärungen hierfür könnten Defekte, Verunreinigungen oder Metall-Cluster sein, die zu einer Adsorption führen. Aufschluss darüber könnten z.B. TEM-Aufnahmen oder eine Untersuchung mittels Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) geben, die jedoch nicht durchgeführt wurden. Stattdessen wurde versucht durch Variation der Wachstumsparameter die vor-malige Qualität zu erreichen. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur führte zu etwas helleren Proben, die jedoch eher trübe erscheinen, was aber vermutlich auf die Verschmutzung der Wafer zurückzuführen ist.

Im HRXRD liefern die dunklen Proben nur sehr schwache Signale, so dass teilweise nur der 0002 Reflex zu untersuchen ist. Da dieser auch sehr breit ist, kann man von einer recht geringen Kristallqualität ausgehen. Dies wird ebenfalls durch die REM-Aufnahmen bestätigt,

die in Abbildung 4.20 REM-Aufnahmen Variation Makeup Flussfigure.caption.97a-e zu sehen sind. Unter Standardparametern sind klar separierte Kristallite von einigen hundert Nanometern Größe zu sehen. Durch eine Erhöhung der Temperatur bildeten sich teilweise glatte Bereiche, die jedoch eine Vielzahl von Inseln / Kristalliten enthalten.

Durch die Auswertung der sog. Logbuch-Dateien, in denen für alle Prozessparameter die angestrebten und tatsächlichen Werte gespeichert werden, war festzustellen, dass der Reaktordruck und ebenfalls der NH_3 -Fluss deutlich stärker schwankten als vor dem Umbau (siehe Abbildung 4.21 In situ Kontrolle Druck, Flussfigure.caption.98a, b).

Es wurde daher versucht, durch Änderung der Regelparameter, den PID-Werte (Proportional-, Integral- und Differential-term) des Reaktordruckreglers, der Ventilstellung in Makeup-System und durch manuelle Betätigung des Makeup-Flusses die Druckschwankungen zu reduzieren. Wie in Abbildung 4.21 In situ Kontrolle Druck, Flussfigure.caption.98c zu sehen ist, konnten durch diese Maßnahmen die Druck- und Fluss-Schwankungen auf geringere Werte als vor dem Umbau reduziert werden. Dies führte zu einer Verbesserung der Schichtqualität, die allerdings nicht die zuvor üblichen Werte erreichte.

REM-Aufnahmen einiger Proben sind in der Abbildung 4.20 REM-Aufnahmen Variation Makeup Flussfigure.caption.97a - c zu sehen. Optisch dunkel erscheinende Proben zeigen separierte Kristallite und die schwarze Probe g2240 eher unförmige knollenartige Strukturen. Eine Erhöhung der Temperatur führt weiterhin zu flachen Inseln, deren Ränder ausgefranst sind (Abbildung 4.20 REM-Aufnahmen Variation Makeup Flussfigure.caption.97d).

Ebenfalls führte eine Variation des Wachstumsstarts, das Wachstum auf Substraten einer andere Charge, so wie das Wachstum auf einem vor dem Umbau hergestellten AlN-Template zu keinen deutlichen Verbesserungen. Ein Einfluss des Wachstumsstart und des Substrats ist somit in diesem Falls als Ursache für das veränderte Wachstum auszuschließen.

Durch eine Erhöhung des V/III-Verhältnisses konnten wieder klare, helle Schichten hergestellt werden, die jedoch bezüglich der HRXRD-Untersuchungen eine schlechte Qualität aufweisen und im REM eine sehr körnige Oberfläche zeigen (hier nicht dargestellt).

Eine Reduzierung des NH_3 -Flusses bzw. des V/III-Verhältnisses auf 173 führte ebenfalls zu klaren Proben. Die Schicht zeigten wiederum eine andere Oberflächenmorphologie und scheint aus einzelnen, länglichen Kristalliten zu bestehen (Abbildung 4.20 REM-Aufnahmen Variation Makeup Flussfigure.caption.97e). Auffällig ist die Ähnlichkeit zur Probe in Abbildung 4.2 Einfluss des Wachstumsstart: Tieftemperatur nukleation figure.caption.76, die mit einer Tieftemperatur-Nukleationsschicht hergestellt wurde. In Röntgenuntersuchungen liefert die Schicht ebenfalls kein Signal für symmetrische Reflexe, so dass man davon ausgehen kann, dass keine Schicht mit c -Orientierung abgeschieden wurde.

Durch eine weitere Reduzierung des V/III-Verhältnisses auf 157 konnten wieder geschlossene Schichten hergestellt werden (Abbildung 4.20 REM-Aufnahmen Variation Makeup Flussfigure.caption.97f), die zwar eine recht hohe Dichte von Löchern aufweisen, deren Messwerte der HRXRD-Untersuchungen aber im Bereich der AlN-Schichten liegen, die vor dem Umbau hergestellt wurden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Proben zu einem deutlich späteren Zeitpunkt hergestellt wurden. Da zu diesem Zeitpunkt primär das kontinuierliche Wachstum untersucht wurde, wurden auch keine systematischen Serien

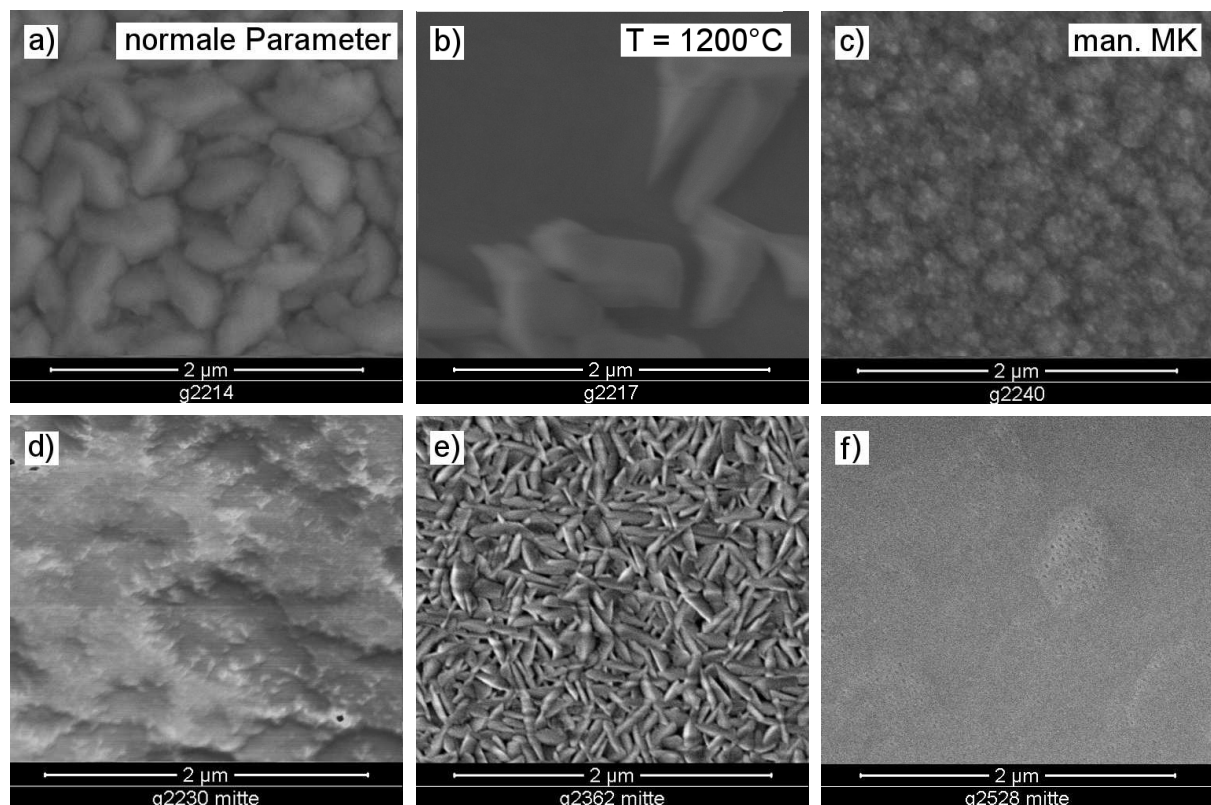


Abb. 4.20: REM-Aufnahmen von Proben nach Reaktorumbau. a) normale Parameter, b) 1200 °C, c) manueller Makeup-Fluss, d) manueller Makeup-Fluss, T = 1250 °C, e) V/III = 174, T = 1050 °C, f) V/III = 157, T = 1050 °C (Probe jedoch deutlich später hergestellt).

durchgeführt, so dass eine systematische Auswertung nicht möglich ist. Weiterhin wurden diese Proben bei einem deutlich geringeren NH_3 Fluss hergestellt, was dazu führt, dass die Druckschwankungen weiter reduziert wurden.

Es stellt sich aber dennoch die Frage, weshalb die AlN-Schichten trotz vermeintlich gleicher Parameter so unterschiedlich sind. Eine mögliche Erklärung kann der Zustand der Reaktorwände sein, da sich dort mit der Zeit Material abscheidet. Dies führt zu Unterschieden im Temperaturprofil und eventuell auch zu veränderten Strömungsmustern. Weiterhin kann es durch den Umbau zu Änderungen am System gekommen sein, die bisher nicht erkannt wurden.

Eine weitere potentielle Erklärung könnte sein, dass das oben erwähnte Leck im Kühlwassersystem schon über einen längeren Zeitraum vorhanden war, ohne dass es entdeckt wurde. Durch das Leck könnten dann geringe Mengen Wasser in den Reaktor eingedrungen sein, die das Wachstum beeinflusst haben. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden für das Wachstum einiger Proben die Trägergase nicht durch die Purifier geleitet, so dass potentiell in den Gasen vorhandenes Wasser in den Reaktor gelangen kann. Die so hergestellten Proben zeigen jedoch keinen Unterschied bezüglich Morphologie und Halbwerts-

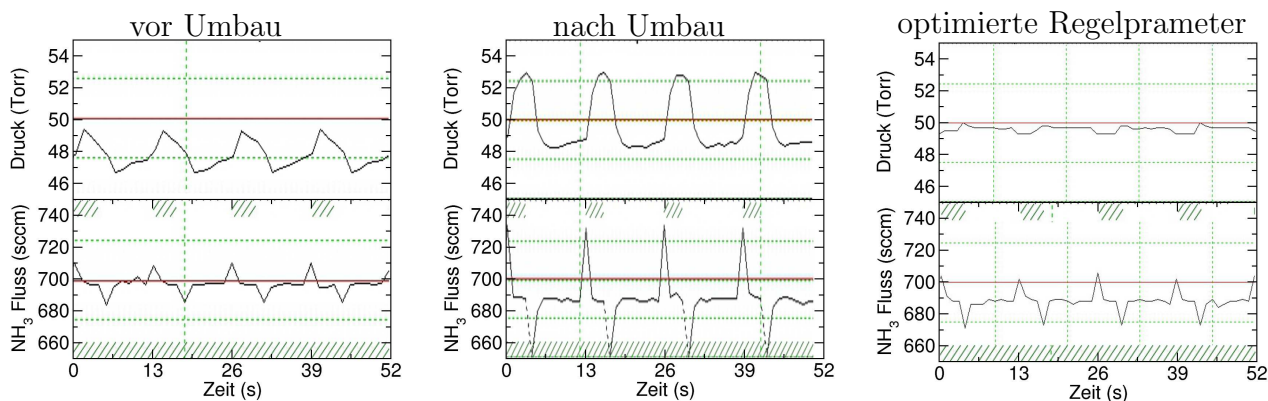


Abb. 4.21: Druck im Reaktor und tatsächlicher NH_3 Fluss durch den MFC während des gepulsten Wachstums. Sollwert durch rote Linie und Pulse durch schraffierte Bereiche markiert.

breite. Dies widerlegt jedoch nicht die Hypothese, da nicht bekannt ist, wie viel Wasser in den Trägergasen enthalten ist und ob der Anteil vergleichbar mit der Wassermenge ist, die durch das Leck eingedrungen sein kann. Eine Möglichkeit, Wasser bzw. Sauerstoff nachträglich in den Schichten nachzuweisen, wären z.B. Sekundärionen-Spektroskopie oder absorptionsabhängige Röntgenmessungen. Auf solche Messungen wurde jedoch verzichtet, da sie zwar die Effekte erklären könnten aber keinen Einfluss auf die Technologie haben, da ein gezieltes Einbringen von Wasser in den Reaktor nicht realistisch ist.

Eine potentiell durchführbare Änderung am System wäre hingegen, die NH_3 Versorgung in das Makeup System einzuschließen (siehe Abschnitt 2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxiesubsection). Auf diese Weise ließen sich Druck und Flussschwankungen reduzieren, was einen positiven Effekt auf die Probenqualität hat.

4.3 Zusammenfassung

Im letzten Kapitel wurde präsentiert, dass das gepulste Wachstum eine Möglichkeit darstellt, AlN auch bei relativ geringen Temperaturen von 1050 - 1100 °C herzustellen, die keinen speziellen hochtemperaturtauglichen Reaktor erfordern. Diese Temperaturen ermöglichen weiterhin das Überwachsen von GaN, ohne dass es zu einer gravierenden thermischen Zersetzung kommt. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Herstellung von AlN-Pseudosubstrate liegt, wurde die Abscheidung von AlN auf GaN jedoch nicht explizit untersucht. Es ist daher davon auszugehen, dass die Wachstumstemperatur noch weiter zu senken ist, um eine noch geringere Schädigung des GaN zu erreichen, was speziell zum Bedecken von GaN-Nanostrukturen erforderlich ist.

Im Vergleich mit anderen Arbeiten zur Herstellung von AlN in gepulstem Wachstum ist festzuhalten, dass die Wachstumsrate in dieser Arbeit mit ca. 1 - 1,5 $\mu\text{m/h}$ deutlich höher ist. In den meisten Veröffentlichungen liegt die Wachstumsrate bei 1 - 2 ML pro Pulszyklus, so dass von einer Abscheidung einzelner Atomlagen ausgegangen werden kann. Hier liegt

die Wachstumsrate bei 3-4 nm pro Zyklus, was 12-16 ML/Zyklus entspricht. Das Wachstum muss folglich einem anderen Prinzip unterliegen, zumal mit deutlich höheren Flüssen der Reagenzien gearbeitet wurde, da die Regelungstechnik nur solche zulässt.

Der Vorteil des gepulsten Wachstums liegt in dieser Arbeit zum einen in der Möglichkeit geringere V/III-Verhältnisse zu erreichen und zum anderen in der Erhöhung der lateralen Mobilität des Aluminiums. Durch das zeitlich begrenzte Anbieten der Reagenzien verringert sich die mittlere Konzentration in der Atmosphäre und damit auch das V/III-Verhältnis, was insbesondere bei der Herstellung der GaN-Nanostrukturen zur Anwendung kam. Die laterale Mobilität wird hingegen durch den Spülschritt nach dem TMAI-Puls erhöht. Durch in situ Reflektometrieuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Schichtdickenzunahme nur während des TMAI-Pulses und des nachfolgenden Spülschrittes stattfindet. Durch eine Verlängerung des Spülschrittes von 1 s auf 4 s konnte weiterhin die Effizienz erhöht und gleichzeitig die Dichte von Löchern in der Oberfläche verringert werden. Zu erklären ist dies durch eine erhöhte laterale Mobilität auf Grund geringerer Diffusionsbarrieren für Al an der Oberfläche, verglichen mit den Diffusionsbarrieren einer stickstoffbelegten Oberfläche.

Bezüglich der Wachstumsparameter wurde gezeigt, dass die besten Ergebnisse bei Temperaturen zwischen 1050 °C und 1100 °C erzielt wurden. Deutlich höhere Temperaturen von 1230 °C führten hingegen wieder zum Wachstum separierter Kristallite. Das V/III-Verhältnis betrug für die meisten Proben 400, da bei diesem die geringsten Versetzungsdichten erzielt wurden. Bezüglich der Atmosphäre wurden die besten Proben bei 50 Torr, einer reinen Wasserstoffatmosphäre und einem Gesamtfluss von 10 slm hergestellt, wobei anzumerken ist, dass der Druck und der Gesamtfluss nicht variiert wurden. Weiterhin wurde gezeigt, dass der Start des Wachstums einen gravierenden Einfluss auf die Schichtqualität hat. Speziell lieferten Ansätze, die gewöhnlich für GaN verwendet werden, keine guten Ergebnisse. Sowohl Tieftemperaturnukleationsschichten, als auch eine lange Nitridation führten zu rauen Schichten, die aus klar separierten Kristalliten bestehen. Ebenfalls war festzustellen, dass bei einem direkten Wachstumsstart die Wahl des ersten Pulses entscheidend ist, da eine Aluminium-belegte Saphiroberfläche zu deutlich schlechteren Schichten führt. Die beste Vorbehandlung stellt daher eine kurze Nitridation von ca. 14 s dar.

Da das primäre Ziel der Arbeit die Herstellung von AlN-Pseudosubstraten ist, stellt die zum Erreichen glatter Schichten nötige Wachstumszeit einen relevanten Parameter dar. Es wurde gezeigt, dass ab ca. 600 nm Schichtdicke weitestgehend lochfreie Schichten vorlagen und somit binnen 45-60 min AlN-Schichten hergestellt werden können, die für weitere Versuche zu verwenden sind. Die Verspannung der Schicht ändert sich mit zunehmender Dicke von kompressiv zu unverspannt bis leicht tensil, was durch die Koaleszenz von Kristalliten zu erklären ist. Mit der Koaleszenz der Kristallite ist eine Zunahme der Schraubenversetzungsdichte verbunden.

Anhand der glatten Proben konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Annahme von gegeneinander verdrehten und verkippten Kristalliten nicht korrekt sein kann. Die spekuläre Intensität in Rockingkurven kann jedoch durch das alternative Modell nach Miceli et al. erklärt werden. Weiterhin wurde aufgezeigt, dass bei der Bestimmung der Halbwertsbreite auf die Form der Kurve zu achten ist, um eine Unterschätzung der HWB bzw. Überschätzung

der Kristallqualität zu vermeiden.

Ein kritischer Punkt bezüglich des gepulsten Wachstums ist der Umstand, dass nach einem Umbau des Reaktors deutlich veränderte Wachstumsparameter verwendet werden mussten, um vergleichbare Schichtqualitäten zu erreichen. Diese Änderungen der Parameter sind jedoch nicht eindeutig durch die Änderungen am Reaktor zu erklären. Es ist daher davon auszugehen, dass der Wachstumsprozess von Parametern abhängt, die noch nicht betrachtet wurden bzw. nicht reproduzierbar kontrolliert werden können. Eine Verbesserung konnte allerdings durch Änderungen an der Druckregelung und durch die Verwendung anderer Massenflussregler erzielt werden, so dass weitere Veränderungen dieser Komponenten den Prozess vermutlich stabilisieren würden .

4.4 GaN-Nanostrukturen

Wie bereits im Abschnitt 1.3 Gitterfehlersection.1.3 beschrieben, kann es bei einer Gitterfehlpassung von 2-7% zur Bildung von Quantenpunkten im Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus (SK) kommen. Für AlN und GaN beträgt die Gitterfehlpassung 2,6%, so dass auf Grund der ähnlichen Materialeigenschaften quasi ein Modellsystem für SK-Quantenpunkte vorliegt. Weiterhin ermöglicht das gepulste Wachstum die Abscheidung von AlN bei geringen Temperaturen, bei denen zuvor hergestellte GaN-Strukturen nicht zerstört werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher einige Versuche zum Wachstum von GaN-Nanostrukturen auf AlN unternommen. Im Folgenden werden nun einige Ansätze und Ergebnisse anderer Gruppen aufgezeigt und wieder in einer Tabelle 4.2 Übersicht der Veröffentlichungen zur Herstellung von GaN-Quantenpunkten mittels MOVPE. table.caption.99 zusammengefasst. Danach werden die hier erzielten Ergebnisse präsentiert. Der Einfachheit halber werden die GaN-Nanostrukturen dabei als Quantenpunkte bezeichnet, auch wenn ein experimenteller Beweis, z.B. durch Einzellinien in der Photolumineszenz, dafür aussteht.

4.4.1 Stand der Forschung zu GaN-Quantenpunkten

Quantenpunkte können entweder durch eine Förderung des lokalen Wachstums oder durch selbstorganisierte Prozesse hergestellt werden. Für ein gezieltes, lokales Wachstum ist in der Regel eine Maskierung der Substratoberfläche und / oder die lokale Abscheidung von katalytisch wirkenden Materialien, wie Gold-Tröpfchen nötig, was einen erhöhten technologischen Aufwand mit sich bringt.

Neben den SK-Wachstum ist weiterhin das Konzept der spinodalen Entmischung zum selbstorganisierten Wachstum von Quantenpunkten zu nennen. Es stellt die Grundlage für die Herstellung von InGaN-Quantenpunkten auf GaN in der Arbeitsgruppe Hommel dar und wurde von Tomohiro Yamaguchi und Christian Tessarek [11] etabliert. Das Konzept beruht auf einer Minimierung der Gibbsschen freien Energie, die im InGaN-System zwei lokale Minima hat. Dies führt dazu, dass sich bei entsprechender Ausgangskonzentration zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration bilden, von denen eine desorbiert und die andere die Quantenpunkte bildet.

Generell wurde das Wachstum von selbstorganisierten Quantenpunkten im III-V-Materialsystemen ab 1993 mittels MBE für z.B. InAs auf InGaAs [95] und Phosphide realisiert. Das Wachstum von GaN-QDs auf AlN wurde dann 1997 durch Daudin et al. [96] gezeigt, wobei der Wachstumsmodus durch RHEED-Untersuchungen als SK-artig identifiziert werden konnte. Ab einer Schichtdicke von 2 ML dominierte ein 3D Wachstum, welches jedoch bei geringen Temperaturen unterdrückt wurde.

Das Wachstum von GaN-QDs auf $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ mittels MOVPE wurde 1996 von Tanaka et al. [97] demonstriert. Auf Grund der geringen Gitterfehlpassung zwischen Substrat und GaN-Schicht (1,8%) kommt es jedoch nicht durch reines SK-Wachstum zur Ausbildung von Quantenpunkten. Erst durch die Vorbehandlung der AlGaIn-Oberfläche mit Tetraethylsilan (TESi) konnte die freie Oberflächenenergie reduziert werden, was ein dreidimen-

sionales Wachstum begünstigt. Durch die Variation der Temperatur und des TESI-Flusses konnte die Dichte der Quantenpunkte zwischen 10^7 cm^{-2} und 10^{11} cm^{-2} variiert werden, wobei allein durch Variation der Wachstumstemperatur von 1060°C auf 1100°C sich die Dichte um drei Größenordnungen änderte. Die Größe (Breite \times Höhe) ließ sich durch die Wachstumszeit (5 - 50 s) zwischen $40\times 6 \text{ nm}^2$ und $120\times 100 \text{ nm}^2$ variieren. Mit 60 nm AlGaIn überwachsene Proben zeigten dann bei einer Anregung mit 325 nm eine Lumineszenz bei 3,55 eV / 349 nm, die später eindeutig einer Quantenpunktlumineszenz zugeordnet werden konnte [98].

Auf $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ -Pufferschichten wurden von Pakula et al. [84] GaN-Quantenpunkte hergestellt, indem das Pseudosubstrat bei 1100°C für 300 s Silan und Wasserstoff ausgesetzt wurde, was zu einer starken Aufräumung der Oberfläche führt. Die anschließende Deposition von GaN führte zur Ausbildung von Inseln mit bis zu 200 nm Höhe ohne GaN-Benetzungsschicht dazwischen. PL Messungen zeigen eine deutliche Lumineszenz bei 3,47 eV / 358 nm, die GaN-Volumenmaterial zuzuordnen ist und bei 3,56 eV / 348 nm, die in μ -PL Messungen Einzellinien zeigen.

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung von GaN-QDs wurde von Gherasimova et al. [99] verwendet. Auf einem AlGaIn-Template wurden bei 600°C durch einen reinen TMGa-Fluss Galliumtröpfchen erzeugt, deren Dichte und Größe durch den Fluss und die Depositionszeit beeinflusst werden konnten. Anschließend wurden die Tröpfchen durch NH_3 bei 600°C bzw. während einer Rampe auf 750°C zu GaN umgewandelt, wobei ein geringer NH_3 -Fluss deren Dichte deutlich reduzierte und ein Fluss von 2000 sccm die Dichte konstant hielt und die Größe leicht reduzierte. Mit ca. 3 nm AlGaIn überwachsene und bei 850°C ausgeheizte Proben zeigten anschließend unter einer Anregung mit 266 nm / 4,66 eV eine RT-Lumineszenz bei 345 nm / 3,6 eV.

Die erste Herstellung von GaN-Quantenpunkten auf AlN mittels MOVPE wurde 2002 von Miyamura et al. veröffentlicht [82]. Bei 200 Torr und $960 - 990^\circ\text{C}$ wurde auf atomar glatten AlN-Schichten GaN abgeschieden, wobei ein sehr geringes V/III-Verhältnis von <30 und ein sehr geringer NH_3 -Fluss von 3 sccm verwendet wurde, was zu einer Wachstumsrate von 0,06 ML/s führt. Bei 965°C und einer nominellen Bedeckung von 4 ML bildeten sich Quantenpunkte mit einer Dichte von $5\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und einer Größe von $20\times 2 \text{ nm}^2$. Bei höheren Temperaturen nahm die Größe der Punkte zu, wobei gleichzeitig die Dichte abnahm, so dass bei 990°C keine Punkte mehr beobachtet wurden. Durch eine entsprechende Wahl von Temperatur und V/III-Verhältnis ließen sich so Quantenpunkte mit einer Größe zwischen $20\times 2 \text{ nm}^2$ und $35\times 5 \text{ nm}^2$ herstellen, die nach Bedeckung mit 10 nm AlN eine Emission bei 297 nm / 4,18 bzw. 346 nm / 3,59 eV zeigten. Weiterhin zeigten beide Proben bei einer Anregung durch einen 193 nm / 6,43 eV Laser eine Emission bei 260 nm / 4,77 eV, die der GaN-Benetzungsschicht zugeordnet werden kann.

Bei vergleichbaren Bedingungen, 150 Torr, 960°C und einer Wachstumsrate von 0,055 ML/s wurden ebenfalls von Simeonov et al. [100] GaN-Quantenpunkte auf AlN abgeschieden. In der Studie wurde das V/III-Verhältnis zwischen 20 und 2500 (5000) variiert, wobei Punkte in einer Dichte von $5\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und mit einer Größe von $12\times 1,3 \text{ nm}$ bzw. $20\times 4,4 \text{ nm}$ entstanden und ab V/III=2500 Quantenfilme. Die Proben bestanden jeweils aus 5 GaN-Schichten von nominell 2 nm Dicke, die mit 4,5 nm AlN und einer unbedeckten GaN-Schicht

überwachsen wurden. Bei einer Anregung durch einen 244 nm / 5,8 eV Laser zeigten die großen Punkte eine Lumineszenz bei 443 nm / 2,8 eV und die kleinen bei 335 nm / 3,7 eV was auf deutliches Confinement hindeutet. Weiterhin ist eine Lumineszenz der Benetzungsschicht zu beobachten, die auf Grund einer größeren Dicke von 4 ML bei 288 nm / 4,3 eV liegt.

Eine ausführliche Studie bezüglich des Einflusses von Wachstumstemperatur, V/III Verhältnis, Schichtdicke und Oberflächenmorphologie wurde von Zhang et al. durchgeführt [83]. Auf einem AlN-Pseudosubstrat wurden GaN-Quantenpunkte mit einer Ausdehnung von 40-100 nm, einer Höhe von 3-10 nm und einer Dichte von 10^8 - 10^{11} cm⁻² hergestellt. Durch eine Steigerung der Temperatur von 875 °C auf 970 °C erhöhte sich die Dichte von $1 \cdot 10^8$ cm⁻² auf $4 \cdot 10^{10}$ cm⁻², was auf eine verbesserte Oberflächenbeweglichkeit des Galliums zurückzuführen ist. Eine Reduzierung des V/III-Verhältnisses von 87 auf 21 führte ebenfalls zu einer deutlichen Steigerung der QD Dichte bei gleichzeitiger Verringerung der Größe. Die Dauer der Abscheidung hatte hingegen wenig Einfluss auf die Größe, es war jedoch bis zu einer Wachstumszeit von 60 s ein deutlicher Anstieg der Dichte zu erkennen. Von Interesse ist auch der Effekt eines Ausheizschrittes unter Wasserstoff oder Ammoniak-Atmosphäre. Erstere führt zu einer Aufrauung der Oberfläche, was auf eine Dekomposition der GaN-Benetzungsschicht zurückzuführen ist. Weiterhin wurde auch das Wachstum auf rauen AlN-Schichten (RMS Rauheit = 3,9 nm) untersucht. An Stelle von gleichmäßig großen Punkten bildeten sich Inseln von mehreren hundert Nanometern Durchmesser und weiterhin deutlich kleinere Punkte, die sich vermehrt an Kanten von Löchern im Substrat bilden.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Herstellung von GaN-Quantenpunkten auf AlGaN nur durch die Unterstützung von Si möglich ist. Dieses dient als Surfactant und führt zu veränderten elektrischen Verhältnissen an der Substratoberfläche, was wiederum eine erhöhte Mobilität der Gallium Atome bewirkt. Beim Wachstum auf AlN reicht der Unterschied der Gitterkonstanten aus, so dass sich auf Grund von Verspannungen Quantenpunkte im Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus bilden. Für die Herstellung in der MOVPE sind dabei niedrige Drücke und sehr geringe V/III-Verhältnisse nötig, die zu ebenfalls geringen Wachstumsraten führen. Weiterhin ist die Wachstumstemperatur von großer Bedeutung, da sich die Dichte der Quantenpunkte teilweise dramatisch ändert. Bei zu hohen Temperaturen dominiert auf Grund der erhöhten Mobilität das zweidimensionale Wachstum, so dass sich keine Punkte mehr bilden. [101]

Autor	Materialsystem	Temp. (°C)	Größe b×h (nm ²)	Besonderheiten	Quelle	Jahr
Tanaka	GaN auf AlGaN	1060 - 1100	40×6 - 120×100	Vorbehandlung mit TESI; Varitation: T, TeSi-Fluss. Dichte = $10^7 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, Lumineszenz = 3,55 eV	[97, 98]	1996
Pakuła	GaN auf AlGaN	1100	h≤200	Vorbehandlung mit Silan, GaN Inseln aber keine Schicht. Lumineszenz = 3,47 eV & 3,56 eV	[84]	2006
Gherasimova	GaN auf AlGaN	600 - 830	b = 22 - 40	Umwandlung von Ga-Tröpfchen zu GaN. RT Lumineszenz = 3,6 eV	[99]	2004
Miyamura	GaN auf AlN	960 - 990	20×2 - 35×5	V/III < 30, GR = 0,06 ML/s. Lumines- zenz = 3,59 eV & 4,18 eV	[82]	2002
Simeonov	GaN auf AlN	960 - 990	12×1,2 - 20×4,4	V/III = 20 - 2500, GR = 0,055 ML/s. Lumineszenz = 2,8 eV & 3,7 eV. (Rech- nungen zur Oberflächenenergie	[100]	2006
Zhang	GaN auf AlN	875 - 970	40×3 - 100×10	Untersuchung des Einflusses von T, V/III, Zeit, Ausheizen. V/III = 21 - 87, QD Dichte $10^8 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	[83]	2008

Tab. 4.2: Übersicht der Veröffentlichungen zur Herstellung von GaN-Quantenpunkten mittels MOVPE.

4.4.2 Ergebnisse

Alle im Folgenden betrachteten Proben wurden auf ca. 370 nm dicken AlN-Schichten hergestellt, die im selben Wachstumslauf wie die GaN-Nanostrukturen hergestellt wurden. Für das AlN wurde das im vorigen Abschnitt vorgestellte gepulste Wachstum verwendet, wobei die als optimiert anzusehenden Parameter verwendet wurden. Da die Versuche vor dem Umbau stattgefunden haben, ist also davon auszugehen, dass die AlN-Schichten eine Rauheit von weniger als 0,4 nm und Löcher in einer Dichte $< 10^8 \text{ cm}^{-2}$ hatten.

Laut der im vorigen Abschnitt diskutierten Literatur ist die Abscheidung bei geringem V/III-Verhältnis < 30 anzustreben. Dies war mit der verwendeten Anlage jedoch nicht möglich, da der zum Zeitpunkt der Versuche für Ammoniak verwendete Massenflussregler nur eine minimale Durchflussmenge von ca. 250 sccm ermöglichte. Die meisten Proben wurden bei einem NH_3 -Fluss von 650 - 700 sccm hergestellt, da verlässliche Durchflussmengen angestrebt wurden. Der Reaktordruck betrug für das GaN-Wachstum aller Proben 100 Torr, wobei die Temperatur zwischen 930 - 970 °C variiert wurde.

Um sehr dünne Schichten abzuscheiden ist es vorteilhaft, wenn die Wachstumsrate sehr gering ist, das Wachstum also bei geringen TMGa-Flüssen stattfindet. Bei der Verwendung eines Flusses von 10 sccm für TMGa und 700 sccm für NH_3 ergibt sich jedoch nach 2.2 Metallorganische Gasphasenepitaxieequation.2.1.2 ein V/III-Verhältnis von 1464, unter dem zwar noch ein Wachstum von Quantenpunkten möglich ist, das aber nicht ideal ist. Um den NH_3 -Fluss zu reduzieren wurde daher auch für die Abscheidung von GaN ein gepulstes Wachstum verwendet, bei dem dauerhaft TMGa angeboten wurde und nur für ein Drittel der Zeit NH_3 , wodurch sich ein Zyklus von (2s/1s) ergibt. Neben verschiedenen V/III-Verhältnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss der Wachstumstemperatur, der Schichtdicke und der Einfluss des Überwachsens mit AlN untersucht.

Abscheidung von GaN-Nanostrukturen

Die ersten Versuche zur Abscheidung von GaN wurde im kontinuierlichen Wachstumsmodus bei einem V/III-Verhältnis von 147 und einem hohen TMGa-Fluss von 100 sccm durchgeführt. Dies führt allerdings zu hohen Wachstumsraten, die es erschweren, Schichten von wenigen Nanometern abzuscheiden. In der Abbildung 4.22 REM-Aufnahmen Variation Abscheidebedingungen QDfigure.caption.101a ist eine SEM-Aufnahme einer Probe zu sehen, bei der für 5 s, bei 950 °C GaN abgeschieden wurde. Man erkennt größere Inseln, die zunehmend koaleszieren. Auf den Inseln befinden sich jedoch deutlich kleinere Strukturen, die eventuell einem SK-Wachstum zugeordnet werden können. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Probe, die in Abbildung b zu sehen ist. Diese wurde bei einem deutlich geringeren TMGa-Fluss von 10 sccm und weiterhin gepulst bei einem nominellen V/III-Verhältnis von 488 hergestellt. Hier sind neben den großen Inseln auch deutlich kleinere Strukturen zu erkennen.

Die Proben der Abbildungen 4.22 REM-Aufnahmen Variation Abscheidebedingungen QDfigure.caption.101f wurden bei einem weiter reduzierten TMGa-Fluss von 5 sccm hergestellt, wodurch sich ein resultierendes V/III-Verhältnis von 927 ergibt. Durch den geringeren Fluss ist auch

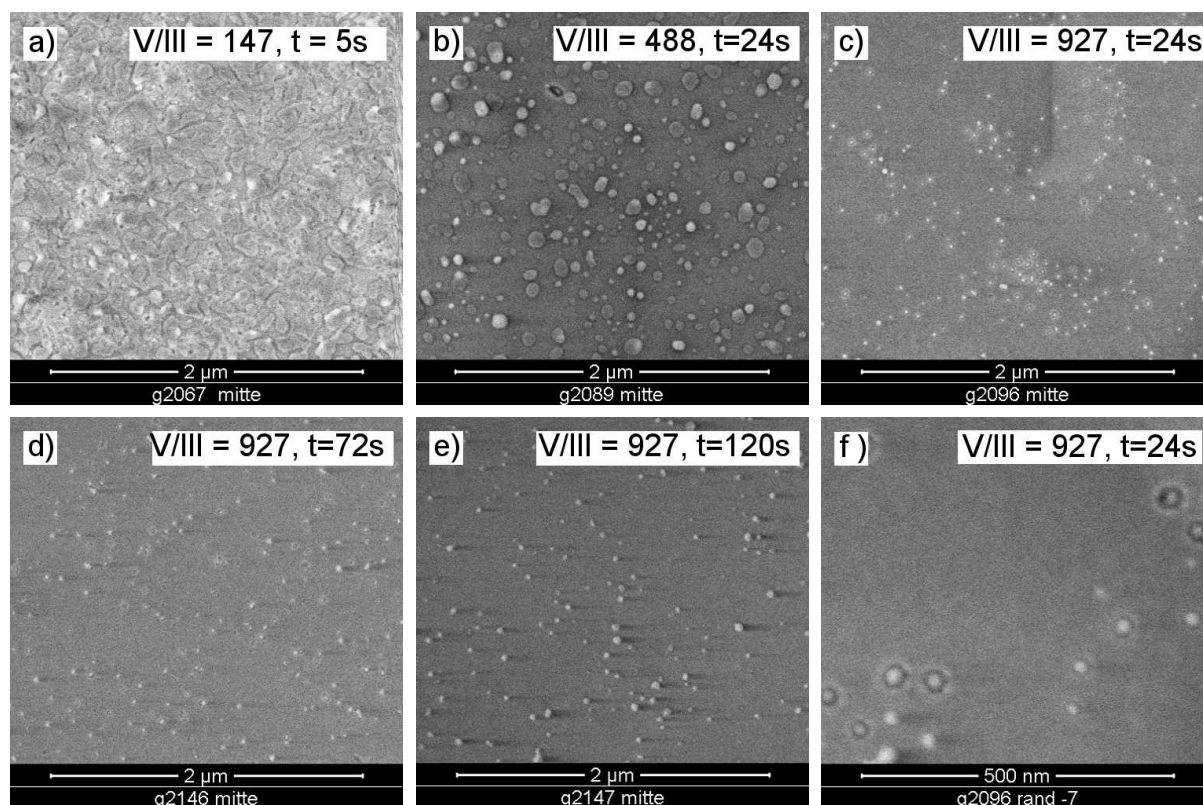


Abb. 4.22: REM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlich viel abgeschiedenem Material ($T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$). Variation von V/III-Verhältnis und Wachstumszeit / Schichtdicke. Bei hoher Wachstumsrate bilden sich gleich zusammenhängende GaN-Schichten (a). Mit reduziertem TMGa-Fluss und damit erhöhtem V/III-Verhältnis, sinkt die Wachstumsrate und es bilden sich punktartige Strukturen (c-f).

die Wachstumsrate deutlich geringer, so dass sich die Wachstumszeit erhöht. Die Proben unterscheiden sich in der Dicke bzw. der Menge des abgeschiedenen Materials, da die Wachstumszeit 24s, 72s, 120s beträgt. Zu sehen sind wieder Punkte von einigen 10 nm Durchmesser, deren Größe leicht zunimmt, wobei die Dichte konstant bleibt, wie es auch von [83] ab einer gewissen Wachstumszeit beobachtet wurde.

Einfluss der Wachstumstemperatur

In den REM-Aufnahmen 4.23REM-Aufnahmen Variation Temperaturfigure.caption.102a-c ist der Einfluss der Wachstumstemperatur zu sehen. Die bisher betrachteten Proben wurden bei nominell $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wie auch die Probe in Abbildung b. Das Wachstum bei $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert Strukturen in gleicher Dichte, die aber deutlich größer sind. Dagegen sind bei $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ fast keine punktartigen Strukturen mehr vorhanden. Statt dessen sind Löcher zu erkennen, die jedoch schon auf den AlN-Schichten zu sehen waren. Aus den REM-Bildern

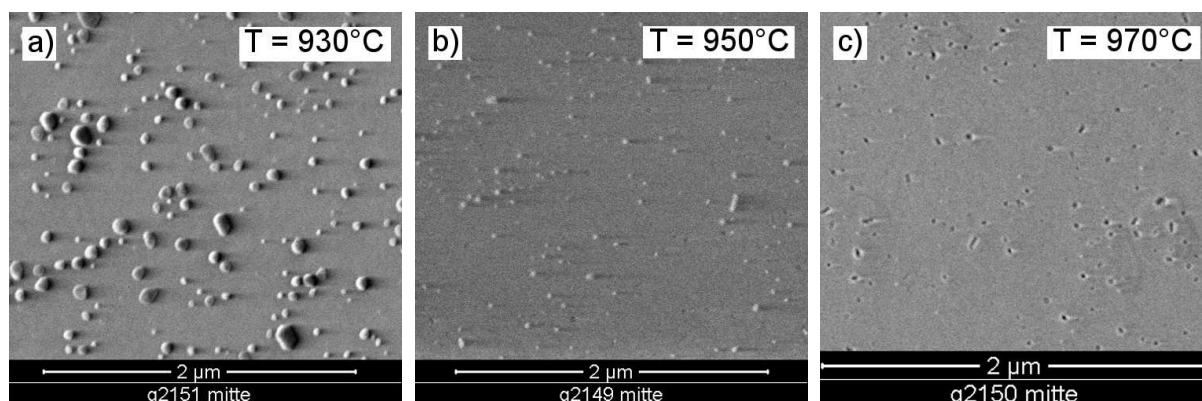


Abb. 4.23: REM-Aufnahmen von Proben die bei gleichem V/III-Verhältnis (927), gleicher Wachstumszeit (32 s) aber unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden: a) 930 °C , b) 950 °C , c) 970 °C .

ist jedoch nicht festzustellen, ob das GaN eine glatte Schicht gebildet hat oder ob auf Grund von Desublimation gar kein Material mehr vorhanden ist. Ein Verschwinden der Punkte wurde auch von [82] beschrieben und durch eine erhöhte Mobilität und Desorption erklärt. Allerdings wurde davor eine Zunahme der Punktgröße mit steigender Temperatur beobachtet.

Generell ist es unklar, ob die großen Strukturen in Abbildung 4.23 REM-Aufnahmen Variation Temperaturfigure.caption.102a überhaupt auf Grund des SK-Wachstumsmodus entstehen. Vergleicht man die Anordnung und Dichte der Strukturen mit der Verteilung der Löcher, so scheinen sich die großen Strukturen vornehmlich an diesen zu bilden. An dieser Stelle ist auch anzumerken, dass sich auf Grund unbekannter Umstände die Qualität der AlN Pseudosubstrate während der Versuchsreihen verschlechterte, was sich in einem deutlich höheren Auftreten von Löchern äußerte. Es ist also anzunehmen, dass sich GaN auf Grund einer veränderter Bindungsenergie, vermehrt in Löchern anlagert. Dies ist auch in der Abbildung 4.24 AFM-Aufnahmen GaN-Nanostrukturenfigure.caption.104a zu sehen, die eine Probe zeigt, welche bei 950 °C und einem geringen TMGa-Fluss hergestellt wurde. Es ist zu erkennen, dass sich in den hexagonalen Löchern große GaN-Inseln gebildet haben. Weiterhin existieren aber auch kleinere Strukturen in den Bereichen dazwischen, die auf glattem AlN gewachsen zu sein scheinen. Ähnliches ist auch bei der Probe in Abbildung 4.22 REM-Aufnahmen Variation Abscheidebedingungen QDfigure.caption.101f zu sehen. Neben den oft in Reihen angeordneten großen Punkten existieren auch kleine Punkte in den glatten Zwischenräumen. Die Reihen entsprechen dabei der Verteilung der Löcher entlang der Korngrenzen.

Überwachsene GaN-Nanostrukturen

In der Abbildung 4.24 AFM-Aufnahmen GaN-Nanostrukturenfigure.caption.104 sind AFM Aufnahmen der Probe g2149 zu sehen. Die erhobenen Strukturen haben einen Durchmes-

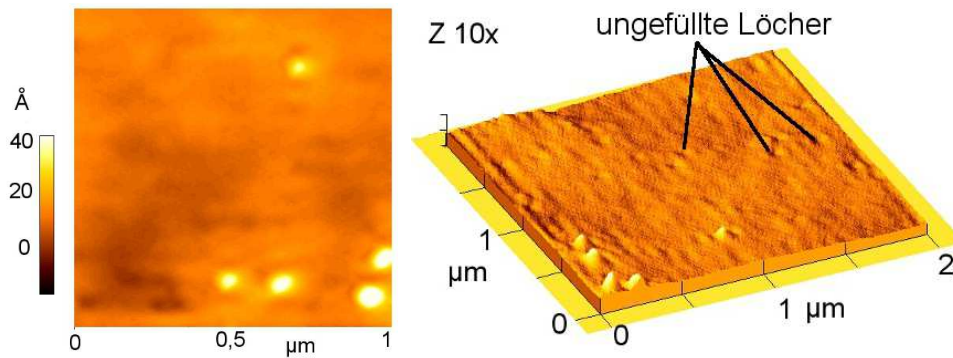


Abb. 4.24: AFM-Aufnahme der Probe g2149 mit GaN-Nanostrukturen und nicht überwachsenen Löchern.

ser von 10-20 nm und eine Höhe von 1,5-3 nm, was der z.B. von Simeonov et al. [100] beschriebenen Größe der Quantenpunkte entspricht. Weiterhin sind einige Löcher zu erkennen, die nicht mit GaN überwachsen sind, so dass man davon ausgehen kann, dass es sich bei den betrachteten Strukturen um frei nukleierte Quantenpunkte handelt.

Basierend auf dem Rezept der Probe g2149 wurden verschiedene Ansätze zum Überwachsen der GaN-Strukturen mit AlN und zur Herstellung von mehrfach Quantenpunkt-Schichten getestet. Wie man schon bei der Herstellung der QD sehen konnte, sind diese sehr empfindlich gegenüber hohen Temperaturen. Das Überwachsen muss also bei möglichst geringen Temperaturen stattfinden, was allerdings für die Abscheidung von AlN nachteilig ist. Es wurden daher zwei Ansätze zum Überwachsen angewendet. Zum einen wurden ca. 18 nm AlN bei 950 °C und zum anderen erst ca. 7 nm bei 950 °C und dann 11 nm bei 1100 °C abgeschieden um AlN von höherer Qualität zu erhalten. Weiterhin wurde ein dreifach Stapel aus Quantenpunkten und 18 nm dicken AlN-Schichten bei 950 °C hergestellt, die im REM eine glatte Oberfläche zeigten.

Photolumineszenz-Messungen

Wie bereits im Abschnitt 2.3.4 Photolumineszenzsection*.58 erwähnt, ist der für die Photolumineszenz-Messungen zur Verfügung stehende Aufbau für diese Proben nur bedingt geeignet. Zum einen sind die verwendeten Spiegel und Linsen nicht optimal für den UV Bereich geeignet, da Strahlung kurzer Wellenlänge absorbiert wird. Zum anderen steht nur ein Filter zur Verfügung, der bei 350 nm absorbiert, so dass entweder ein großer Bereich des Lumineszenz-Spektrums herausgefiltert wird oder das Spektrum durch die Ausläufer der Lasermode überlagert wird, wenn sich kein Filter im Strahlengang befindet. Vor allem ist aber sowohl das Saphirsubstrat als auch das AlN Pseudosubstrat für Licht mit 325 nm Wellenlänge durchsichtig. Die anregende Strahlung koppelt somit nur direkt in die Quantenpunkte ein, so dass nur wenig Ladungsträger angeregt werden.

Dies führt dazu, dass die hier untersuchten Proben fast keine verwertbaren Ergebnisse durch PL Messungen lieferten. Lediglich bei einer Probe ohne AlN-Deckschicht konnte bei einer Temperatur von 10 K ein sehr schwaches Signal bei 3,47 eV (358 nm) detek-

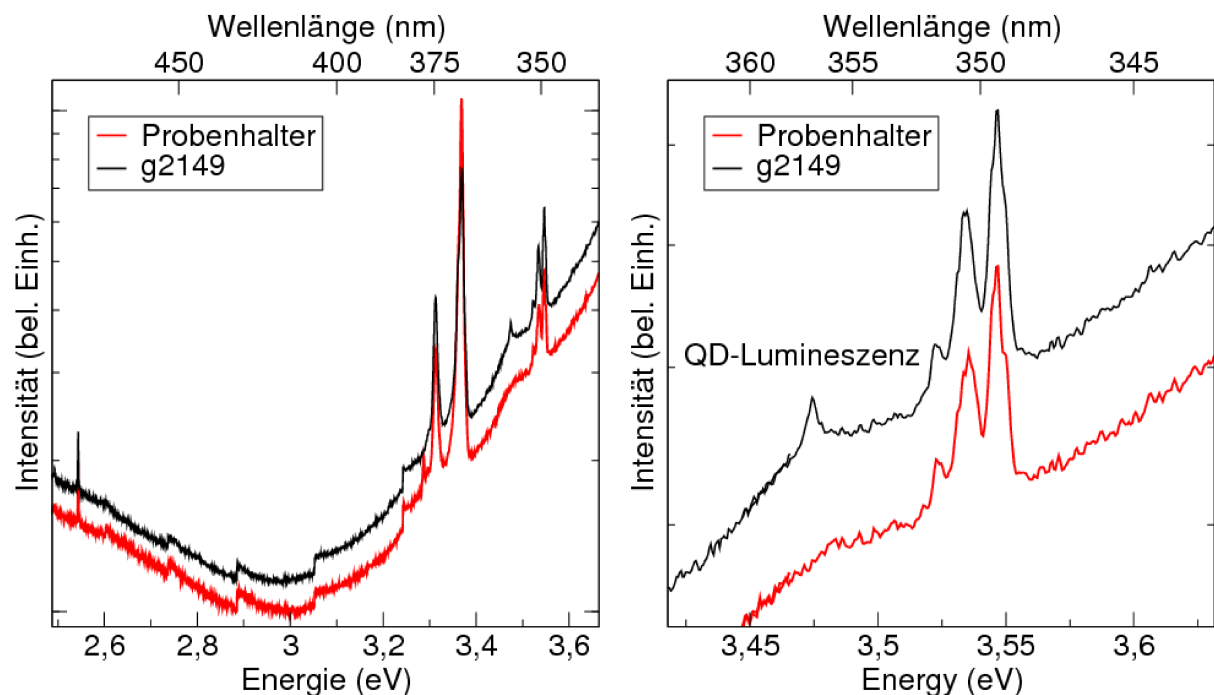


Abb. 4.25: PL-Spektrum des Probenhalters und einer GaN-QD-Probe bei $T = 10$ K. Rechts: Ausschnitt mit geringer Lumineszenz bei 3,47 eV.

tiert werden. Das entsprechende Spektrum ist in der Abbildung 4.25 PL-Spektrum GaN-Probe figure.caption.106 zu sehen. Ebenfalls abgebildet ist das Spektrum des Probenhalters aus Kupfer, der im Vergleich eine deutlich höhere Intensität lieferte. Dies ist wiederum durch die im Vergleich zu GaN deutlich höhere Transparenz der Probe zu erklären.

Das Sinken der Intensität bis 3 eV und die Stufen im Spektrum werden durch eine Fehlstellung des Gitters im Spektrometer verursacht und sind somit nicht zu berücksichtigen. Das Ansteigen der Intensität wird wiederum durch den Laser verursacht, der eine nicht verschwindende Linienbreite hat.

Auf Basis dieser Probe (g2149) wurden die oben beschriebenen Experimente zum Überwachen mit AlN und zur Herstellung eines Stapels von mehreren Quantenpunktschichten durchgeführt. Diese Proben lieferten jedoch kein Signal in der Photolumineszenz Untersuchung. Entweder liegt es daran, dass die beobachtete Lumineszenz durch einen Messfehler oder durch Verunreinigungen verursacht wurde oder daran, dass sich die Quantenpunkte bei dem Überwachen aufgelöst haben.

Zusammenfassung

Generell konnte durch die Photolumineszenz-Messungen nicht geklärt werden, ob es sich bei den im REM und AFM zu sehenden Strukturen um optisch aktive Quantenpunkte handelt. Um dies zu klären wären daher Messungen mit einem UV-tauglichen Aufbau bzw.

Messungen mit indirekter Beleuchtung der Proben sinnvoll gewesen. Weiterhin wäre eine Anregung mit einem Laser kürzerer Wellenlänge wünschenswert, um im Idealfall direkt im AlN Elektronen anzuregen, die in den GaN-Strukturen rekombinieren können. Alternativ wären auch Untersuchungen mittels Kathodolumineszenz denkbar.

Vor allem sollte auch das Wachstum der GaN-Strukturen verändert / verbessert werden. Im Vergleich mit den Angaben aus der Literatur sind die hier verwendeten V/III-Verhältnisse und Wachstumsraten deutlich höher, was zu anderen Wachstumsmechanismen führen kann. Auch kann die teilweise hohe Dichte an Löchern in den AlN-Schichten ein parasitäres Wachstum begünstigen.

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse, die im Laufe der weiteren Experimente gewonnen wurden, sind einige Anforderungen zu erfüllen. Die Qualität der AlN-Pseudosubstrate konnte durch das Hochtemperaturwachstum deutlich verbessert werden, so dass Löcher in der Schicht kein Problem mehr darstellen.

Durch Verwendung eines anderen Massenflussreglers kann weiterhin ein minimaler NH_3 -Fluss von ca. 50 sccm erreicht werden, wodurch sich bei einem TMGa-Fluss von 5 sccm ein V/III-Verhältnis von 210 bzw. in gepulstem Modus von 70 ergibt. Unter Verwendung dieser Parameter wären dann auch weitere Versuche zur Wachstumstemperatur und der thermischen Desorption von Interesse.

Da jedoch die Charakterisierung mittels PL wenig Aussicht auf Erfolg hat, wurde bisher auf weitere Versuche zur Herstellung von GaN-Nanostrukturen verzichtet.

Kapitel 5

Herstellung von AlN mittels kontinuierlicher MOVPE

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse dargestellt werden, die bei der Herstellung von Aluminiumnitridschichten mittels kontinuierlicher MOVPE erzielt wurden. Nach einem Überblick über die veröffentlichten Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen werden die in dieser Arbeit hergestellten Probenserien vorgestellt und jeweils anhand verschiedener Methoden charakterisiert.

5.1 Stand der Forschung

Wie schon in der Einleitung erwähnt, findet AlN eine Anwendung als Pseudosubstrat für z.B. optoelektronische Bauelemente im UV Bereich aber auch als Nukleationsschicht für GaN und AlGaIn Schichten. Im Rahmen dieser Arbeit sollen primär dicke Schichten hergestellt werden, so dass bei der Übersicht über die Veröffentlichungen die Anwendung von AlN als Nukleationsschicht nur am Rande betrachtet werden soll. Im Folgenden wird ein Überblick zu den Arbeiten anderer Arbeitsgruppen zum Wachstum von dickem AlN auf Saphir gegeben, wobei die Ergebnisse anhand der Wachstumsparameter geordnet werden. Dabei stammt ein großer Teil der Arbeiten aus drei Gruppen, die zur Übersicht kurz genannt werden sollen.

Zum einen die Gruppe von I. Akasaki an der Meijo Universität Japan, [102–107], weiterhin die Gruppe von F. Scholz an der Universität Ulm [108–111] und außerdem die Gruppe von M. Kneissl am Ferdinand-Braun Institut in Berlin [112, 113]. Weiterhin stammt eine sehr umfangreiche Arbeit Uehara et al. von der Tohoku Universität Japan [114].

Um einen schnellen Überblick über Parameter zu geben, die in den Arbeiten variiert wurden, befindet sich eine entsprechende Tabelle 5.1 Übersicht der Veröffentlichungen zu kontinuierlichem Wachstum. Einfluss für steigende Parameter angegeben. table.caption.117 am Ende dieses Abschnitts. Dort sind weiterhin die verwendeten Analysemethoden und die primären Ergebnisse genannt.

Temperatur

Ein entscheidender Faktor für die Herstellung von AlN-Schichten von hoher Qualität ist die Wachstumstemperatur, die mit der zunehmenden Verwendung von hochtemperaturtauglichen Reaktoren ($T > 1100^\circ\text{C}$) deutlich gesteigert werden konnte. Insbesondere im Bereich der vertikalen Duschkopfreaktoren und der sogenannten „Planetary Reactors“ mit horizontalem Gasfluss und resistiver Heizung konnten in den letzten Jahren deutlich erhöhte Temperaturen von bis zu 1300°C erreicht werden. Höhere Temperaturen von bis zu 1700°C lassen sich weiterhin durch induktive Heizungen in Reaktoren mit meist horizontalem Gasfluss erreichen [115].

In den Studien zur Herstellung von AlN werden Temperaturen zwischen 600°C und 1400°C verwendet und weiterhin Temperaturen von bis zu 1600°C zum Ausheizen der Substrate. Imura et al. [103, 104] beobachteten dabei, dass sich das Saphir ab 1450°C deutlich aufraut, was zu einer geringeren Qualität der nachfolgend abgeschiedenen AlN-Schichten führt. Von Tsuda et al. [102] wurde ebenfalls eine gewisse Aufrauung des Saphirs bei 1200°C beobachtet, die hingegen einen positiven Effekt auf die Schichtqualität hat. Es werden daher, je nach Quelle, Ausheiztemperaturen von 1000 – 1400°C befürwortet, wobei natürlich auch die Länge dieses Schrittes relevant ist.

Im eigentlichen Wachstum hat die Temperatur dann einen großen Einfluss auf die Diffusionslänge der Atome und damit auf das Verhältnis zwischen lateraler und vertikaler Wachstumsrate. Ebenfalls wurde beobachtet, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Gesamt-Wachstumsrate hat, die nach Uehara et al. [114] bis 1050°C linear ansteigt und dann konstant ist. Dem gegenüber wurde von Fujimoto et al. [116] ein Ansteigen der Wachstumsrate bis 1300°C beobachtet, wobei die Versuche unter deutlich verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Beide Studien erklären das Verhalten jedoch dadurch, dass das Wachstum erst reaktionsbegrenzt ist und nach Erreichen der kritischen Temperatur diffusionsbegrenzt ist. Von Miyagawa et al. [117, 118] wurde dagegen beobachtet, dass die Wachstumsrate für Temperaturen von 1250 – 1500°C von $2,5\text{ }\mu\text{m/h}$ auf $1,8\text{ }\mu\text{m/h}$ sinkt. Dabei wurde primär in N_2 -Atmosphäre gearbeitet und durch anteilige H_2 -Zufuhr ebenfalls eine deutliche Reduzierung der Wachstumsrate beobachtet. Der Rückgang der Wachstumsrate wurde daher dem Einfluss von H_2 zugeordnet, das ein Ätzen oder eine verminderte Adsorption von Al bewirkt.

Laut aller Studien sind die Schichten bezüglich Rauigkeit und Halbwertsbreite der Röntgenmessungen besser, je höher die Wachstumstemperatur ist. Andererseits kann es bei erhöhten Temperaturen auch zu einer Zersetzung der Schicht kommen, wie es für GaN ab 800°C beobachtet wird. So wurde von Kumagai et al. [12] die Zersetzung von stickstoff- und metall-polarem AlN unter verschiedenen Atmosphären untersucht. Laut der Studie sind beide Polaritäten stabil bis 1400°C unter Helium und einer NH_3 - H_2 -Atmosphäre. Unter reiner H_2 -Atmosphäre kommt es ab 1300°C zu einer Zersetzung, die für N-polares Material etwas höher ist. Weiterhin wurde festgestellt, dass es unter keinen Bedingungen zur Bildung von metallischen Aluminium-Clustern kommt.

V/III-Verhältnis

Ein weiterer wichtiger Parameter ist das V/III-Verhältnis, das von Uehara et al. [114] in einem großen Bereich zwischen 4800 und 120 variiert wurde. Für eine Wachstumstemperatur von 1200 °C wurden bei einem Verhältnis von 800 die besten Proben hergestellt. Von Dadgar et al. [119] wurden AlN-Schichten sowohl in einem horizontalen als auch in einem vertikalen Reaktor auf Saphir und auch auf Silizium hergestellt. Dabei wurde das V/III-Verhältnis im horizontalen Reaktor im Bereich von 390 - 10 000 variiert bzw. im vertikalen Reaktor im Bereich von 280 - 2000. Neben einer abnehmenden Wachstumsrate mit steigendem V/III-Verhältnis wurden in beiden Reaktoren die besten Ergebnisse bei geringem V/III-Verhältnis erzielt, wobei die Qualität der Schichten aus dem vertikalen Reaktor besser war. Durch Imura et al. [104] wurde das V/III-Verhältnis zwischen 11 - 1169 variiert, wobei die besten Ergebnisse bei einem V/III-Verhältnis von 116 und $T = 1400\text{ °C}$ erzielt wurden. Neben einer starken Abhängigkeit der Wachstumsrate, die von ca. $6,5\text{ }\mu\text{m/h}$ auf $0,5\text{ }\mu\text{m/h}$ sank, wurde beobachtet, dass sich bei niedrigem V/III-Verhältnis eher kleine und hohe Wachstumskeime bilden und bei hohem V/III-Verhältnis flache, breite Kristalle. Da eine große Anzahl von Nukleationskeimen zu einer hohen Dichte von Stufenversetzungen führt, wurde daher das Wachstum für bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schichten bei hohem V/III-Verhältnis gestartet und anschließend schrittweise auf 116 gesenkt. Weiterhin ließen sich durch diesen Ansatz weitestgehend spannungsfreie Schichten herstellen, die ca. $2 \cdot 10^9\text{ cm}^2$ Versetzungen enthalten, wobei das Verhältnis von stufenartigen Versetzungen zu schraubenartigen 4:1 beträgt [105].

Eine sowohl theoretische als auch experimentelle Arbeit zum Wachstum in einem vertikalen $3 \times 2\text{''}$ Reaktor, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wird, stammt von Lobanova et al. [110]. Bei einer Temperatur von 1100 °C wurde das V/III-Verhältnis zwischen 266 und 8500 variiert. Es wurde gezeigt, dass bei konstantem NH_3 -Fluss die Wachstumsrate mit steigendem TMAI-Fluss bzw. V/III-Verhältnis zunimmt. Dabei liegt der Anstieg jedoch unterhalb eines linearen Anstiegs, der durch das zu Grunde gelegte Wachstumsmodell zu erwarten ist. Erklärt wird dies durch zunehmende parasitäre Reaktionen, die zur Bildung von Partikeln führen (siehe auch Kapitel 2.1.5 Wachstum von Aluminiumnitridsubsection.2.1.5).

Insgesamt ist also festzustellen, dass ein geringes V/III-Verhältnis zu besseren Ergebnissen führt, wobei der genaue Wert auch von der Bauform des Reaktors abhängt.

Reaktordruck

Der Reaktordruck liegt bei allen Veröffentlichungen im Bereich zwischen 25 und 300 Torr und wurde in den meisten Fällen nicht variiert. Lediglich Uehara et al. [114, 119] und Mihopoulos et al. [43] stellten eine Reduzierung der Wachstumsrate mit steigendem Druck fest, die durch vermehrte parasitäre Reaktionen zu erklären ist. Bezüglich der Auswirkungen auf die Schichtqualität wurden meist keine Aussagen gemacht, lediglich Uehara et al. beobachteten eine Aufrauung ab 40 Torr und ebenfalls ein leichtes Ansteigen der HWB des 0002 Röntgenreflexes mit steigendem Druck.

Atmosphäre

Als weiterer Parameter, der die Wachstumsatmosphäre beeinflusst, wurde in der Studie von Uehara et al. [114] der H_2 Fluss zwischen 2 und 8 slm variiert. Ein Fluss von weniger als 4 slm führte zu Proben mit deutlich rauerer Oberflächen, die Kristallite von einigen 10 nm Größe und höhere XRD-Halbwertsbreiten zeigten. Für größere Flüsse steigt die Rauheit leicht an und es bilden sich Löcher in der Oberfläche, die XRD-Messungen werden hingegen nicht beeinflusst.

Von Thapa et al. [108, 111] wird angenommen, dass die Oberflächenrauheit bei höherer Wachstumsrate größer wird, da die laterale Mobilität des Aluminiums geringer wird. Es wurde daher der Einfluss auf die Wachstumsrate untersucht, der durch den Gesamtfluss der Reagenzien und das Verhältnis zwischen N_2/H_2 verursacht wird. Sowohl durch die Steigerung des Flusses von 2,5 slm auf 4 slm als auch durch die Variation des Verhältnisses N_2/H_2 (0,5 - 3) reduzierte sich die Wachstumsrate. Die Steigerung des Gesamtflusses führte jedoch nicht zu geringeren Rauigkeiten. Dies liegt daran, dass die Reduzierung der Wachstumsrate auf einer gesteigerten Bildung von Partikeln beruht und sich am eigentlichen Schichtwachstum nichts ändert. Ein erhöhter N_2 -Fluss hatte hingegen einen positiven Effekt, der durch eine höhere Mobilität erklärt wurde.

In einem horizontalen Reaktor wurde von Hu et al. [120] AlN bei 1050 °C und einem V/III-Verhältnis von 4500 hergestellt. Bei einem zunehmenden Anteil von N_2 in der Atmosphäre wurde beobachtet, dass die Schicht aus Kristalliten von zunehmender Größe besteht, was durch eine erhöhte laterale Wachstumsrate erklärt wurde. Durch Raman-Streuung wurde weiterhin die Verspannung der Schichten vermessen und festgestellt, dass diese mit steigendem N_2 -Anteil, von tensil zu kompressiv übergeht. Für ein Verhältnis $N_2/H_2 = 0,2$ war diese nahezu null und auch die HWB des 0002 Reflexes ist am geringsten.

Vorbehandlung

Neben den Parametern des eigentlichen Wachstums hat auch die Vorbehandlung der Substrate bzw. das Konzept zum Start des Wachstums einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtqualität. Wie bereits erwähnt, hat das Ausheizen des Substrats einen positiven Effekt, da potentiell vorhandene Adsorbate entfernt werden. Ist die Temperatur jedoch zu hoch, kommt es zu einer starken Aufrauung, was die Qualität mindert [102, 104]. Von Reetinlä et al. [112] wurde AlN bei 1350 °C und einem V/III-Verhältnis von 500 in einem Planetary Reaktor hergestellt, wobei vor einer Nukleationsschicht (50 nm, $T=1000$ °C) verschiedene Vorbehandlungen getestet wurden. Durch das Anbieten von TMAI für 10-80 s konnten zwar glatte Schichten mit einigen Löchern hergestellt werden, jedoch stieg die HWB des 0002 und 30 $\bar{3}$ 2 Reflexes stark an. Ebenfalls führte eine Nitridation für 40 s zu erhöhten HWB, aber vor allem zu sehr rauen, körnigen Oberflächen. Durch das simultane Anbieten der Reagenzien ließen sich hingegen glatte Schichten herstellen, die Stufen zeigen, deren Höhe allerdings nicht angegeben wird. Durch dieselbe Arbeitsgruppe wird weiterhin berichtet, dass das Vorhandensein von GaN im Reaktor die Schichtqualität verbessert.

Durch das Anbieten eines geringen TMGa-Flusses zu Beginn des Wachstums ließ sich die 0002 HWB deutlich reduzieren und weiterhin wurde das Auftreten von Löchern in der Oberfläche verhindert. SIMS-Messungen an diesen Proben zeigten weiterhin, dass Proben mit Löchern einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt haben, der jedoch nicht systematisch untersucht wurde.

Ein positiver Effekt auf die HWB von gezieltem O₂-Doping wurde hingegen in der Gruppe Scholz beobachtet [109, 121]. Diese verwendeten sowohl für GaN als auch für AlN-Pseudosubstrate eine dünne AlN-Nukleationsschicht, die durch das Angebot von molekularem O₂ nachfolgend Sauerstoff im Bereich von 10^{12} cm^{-3} enthält.

Polarität

Die Polarität der in den Veröffentlichungen vorgestellten Proben ist in der Regel Metallpolar oder wird nicht angegeben. Paduano et al. [122] und Wu et al. [85] zeigen, dass es durch eine starke Nitridation zum Wachstum von N-polaren Schichten kommt, die jedoch eine hohe Dichte an Inversionsdomänen besitzen. Diese sind als hexagonale Pyramiden auf der Oberfläche zu erkennen, da Metall-polares Material eine höhere Wachstumsrate besitzt. Durch direktes Wachstum bei niedrigem V/III-Verhältnis bilden sich dagegen Alpolare Schichten, die auf Grund einer hohen Dichte von Nukleationskeimen eine glatte Oberfläche haben. Der Versuch, die Dichte der Nukleationskeime zu reduzieren, führt allerdings auf Grund eingeschränkter Koaleszenz, zur Bildung von Löchern in der Oberfläche. Die Proben von Paduano et al. wurden von Jasinski et al. verwendet, um die Bestimmung der Polarität mittels ätzen in KOH (siehe Abschnitt 2.3.5 Bestimmung der Kristallpolaritätssubsection.2.3.5) zu untersuchen.

Sonstige Ansätze

Durch die Gruppe Scholz wurde der Einfluss von Si-Dotierung im Bereich $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ untersucht. Generell war eine Abnahme der Schichtqualität festzustellen, die sich in höheren HWB und der vermehrten Bildung von Löchern äußert. Ab einer Dotierung von 10^{20} cm^{-3} wurden weiterhin Risse in der Schicht beobachtet. Für Schichten mit geringerer Dotierung wurde n-Leitfähigkeit nachgewiesen, deren Aktivierungsenergie mit 200 meV sehr hoch ist. Durch Nonaka et al. [107] wurde dagegen die Dotierung durch Magnesium untersucht. Bei Dotierungen in Höhe von $x \cdot 10^{18}$ und $2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wurden in TEM Untersuchungen V-förmige Defekte beobachtet, die als Inversionsdomänen identifiziert wurden. Für Dotierungen im Bereich 10^{20} cm^{-3} wurden hingegen keine V-Defekte mehr beobachtet, dafür aber sehr unregelmäßig geformte Domänen, die zu einer buckeligen Oberfläche führten. Weiterhin wurde an der Grenzschicht zum darunterliegenden undotierten AlN eine vermehrte Bildung von Defekten beobachtet.

In einer weiteren Studie von Nagamatsu et al. [106] wurde der Einfluss einer Fehlorientierung des Substrates zwischen 0° und 0,5° auf das Wachstum untersucht. Es wurde

beobachtet, dass die XRD-Halbwertsbreite mit steigendem Fehlschnitt abnimmt, die Rauheit dagegen ab $0,1^\circ$ Fehlschnitt leicht ansteigt. Weiterhin wird ab $0,3^\circ$ Fehlschnitt eine Bündelung von Stufenkanten beobachtet, die die größere Rauigkeit erklärt.

Eine spezielle Methode zur Herstellung von AlN aus TMAI und atomarem Stickstoff wurde von Ludin et al. [123] berichtet. In einem zunächst GaN-freien Reaktor wurde TMAI in einer H_2/N_2 -Atmosphäre bei 1040-1115 °C angeboten. Dabei bildete sich ausschließlich Aluminiumcarbid (Al_3C_4) aber keine metallische Phase, wie es z.B. bei TMGa beobachtet wird. Dies kann erklären, warum ein TMAI-Vorfluss in der Regel zu eher schlechteren Schichtqualitäten führt (siehe Referenz [112]). In einem GaN-kontaminierten Reaktor bzw. wenn sich in einem horizontalen Reaktor ein GaN-Substrat vor dem Saphir befindet, bildet sich AlN von guter Qualität, ohne dass NH_3 angeboten wird. Als Erklärung werden drei Ansätze genannt, von denen zwei auf der katalytischen Bildung von NH_3 beruhen und zum anderen auf einer Gallium induzierten Bildung von metallischem Aluminium, das wiederum direkt mit N_2 reagieren kann.

Fazit für das Wachstum

Zusammenfassend ist festzustellen, dass Temperaturen von ca. 1200-1300 °C die besten Ergebnisse liefern, da es bei höheren Temperaturen zu Ätzeffekten kommen kann. Das optimale V/III-Verhältnis ist vermutlich vom Reaktor und dem Gesamtprozess abhängig, da die besten Ergebnisse bei Werten zwischen 100 und 800 erzielt wurden. Generell ist es aber deutlich geringer als bei der Herstellung von GaN (typischer Weise $V/III=2000$). Ebenfalls vom Reaktor und Prozess abhängig ist der Druck und der Gesamtfluss der Gase, wobei meistens unter H_2 -Atmosphäre gearbeitet wird und niedrige Drücke verwendet werden. Zur Nukleation werden sowohl ein Vorfluss von TMAI als auch eine Nitridation verwendet, so dass dieser Schritt vermutlich auch Prozessspezifisch ist.

Autor	Temperatur (°C)	V/III	Druck (Torr)	Methoden	Einfluss Parameter, Besonderheiten	Quelle
Tsuda	(400) - 1200	116	100	AFM	Annealing von Saphir, AlN glatter auf rauem Saphir	[102]
Fujimoto	1200 - 1500	116 - 1161	100	XRD, AFM	Temp: steigende GR bis 1300 °C	[116]
Imura	1300 - 1600	116	100	XRD, TEM, CL	Ausheilen von Defekten bis 3 µm, Schichtdicke 10 µm, CL bei 6,08 eV	[104]
Imura	1400	11 - 1180	100	XRD, TEM, AFM	V/III: Rückgang GR, TEM: Ausheilen der Defekte, Besonders: Variation V/III während des Schichtwachstums	[103]
Imura	800 - 1400	116	100	XRD, TEM, AFM	Temp: GR steigt, Rauheit sinkt.	[105]
Nagamatsu	1300	116	100	XRD, AFM, CL	Nukleation: TMAI-Vorfluss Variation Fehlschnitt 0 - 0,5, Mg - Doping von AlN	[106]
Thapa	1110 - 1170	1200	26	TEM, AFM	N ₂ - Anteil: sinkende GR	[108]
Thapa	1190	1200	26		Si - Doping: Defektdichte und Verspannung steigt mit Si-konzentration	[109]
Lobanova	1100 - 1195	500 - 4000	26		Simulation der GR abh. von P, V/III, H ₂ /N ₂	[111]
Reentilä	1350		35	XRD, TEM, AFM	Variation Wachstumsstart: Nitridation erhöht Rauheit, TMAI steigert XRD-HWB	[112]
Brunner	1200 - 1600*	* setpoint	35	XRD, AFM, SIMS	Temp: Qualität OF steigt. Einfluss von GaN im Reaktor	[113]
Dadgar	970 - 1150	390 - 10000	50 - 200	XRD, AFM, CL	T: OF besser, Test LT-ALN. Geringes V/III besser vertikaler und horizontaler Reaktor, Einfluss GaN,	[119]
Uehara	600 - 1200	120 - 4800 2 - 9 slm*	10 - 70	XRD, AFM *H ₂ -Fluss	Temp: Rauheit sinkt ab, GR steigt bis 1100 °C V/III : Best. bei 900, Rauheit & XRD-HWB P: Rauheit steigt ab 40Torr, XRD-HWB insges. H ₂ Fluss: Rauheit steigt bei hohen und niedrigem Fluss, XRD-HWB sinkt bis 5 slm v _{Gas} : Max. GR, min. Rauheit bei 50 - 90 cm/s	[114]
Hu	1050	4500	25	XRD, AFM, Raman Scatter.	N ₂ -Fluss führt zu kompressiver Spannung, großen Insele. XRD-HWB minimal bei 0,5 slm	[120]

Tab. 5.1: Übersicht der Veröffentlichungen zu kontinuierlichem Wachstum. Einfluss für steigende Parameter angegeben.

5.2 Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Wachstumsparameter

Wie auch die im gepulsten Modus hergestellten Proben wurden alle konventionell gewachsenen Proben in einem vertikalen Duschkopf-Reaktor abgeschieden, wie er in Abschnitt 2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxiesubsection.2.1.2 beschrieben ist. Als Substrat wurde ausschließlich *c*-Flächen orientiertes Saphir benutzt, das nach dem Spalten lediglich in demineralisiertem Wasser gespült und anschließend mittels N₂-Strom getrocknet wurde. Vor dem Wachstum fand außer während der Temperaturrampe und einer Temperaturstabilisierung von 120 s kein weiteres Ausheizen statt. Die Standardbedingungen für das Wachstum sind eine Substrattemperatur von 1230 °C und eine reine Wasserstoffatmosphäre mit einem Fluss von 10 slm bei einem Druck von 50 Torr. Neben verschiedenen Ansätzen für den Wachstumsstart wurde der Einfluss mehrerer Wachstumsparameter auf das Schichtwachstum untersucht.

Um eine Übersicht über die Parameter zu geben, wurde in der Abbildung 5.1 Skizze zum Einfluss der variierten Wachstumsparameter auf die Schraubenversetzungsdichte, die Wachstumsrate und die Qualität der Oberfläche. figure.caption.118 in zwei Blöcken skizziert, in welchem Bereich die Parameter variiert wurden und welchen Einfluss sie auf das Wachstum und die Schichtqualität haben. An dieser Stelle ist zu betonen, dass die Skizze nur einen Trend aufzeigen soll, und die skalierten Graphen in den entsprechenden Abschnitten zu finden sind.

Jeder Punkt steht für eine Probe, wobei durch die Farbe angezeigt werden soll, dass manche Parameter mehrfach variiert wurden. Im oberen Feld ist jeweils der Einfluss auf die Schraubenversetzungsdichte dargestellt, welche möglichst gering sein soll. Der Wertebereich ist dabei für alle Felder unterschiedlich um den Trend detaillierter darzustellen. Im mittleren Feld ist der Einfluss auf die Wachstumsrate dargestellt, die auch eine Aussage über die Effizienz des Wachstums zulässt. Dabei steht das + für eine hohe und das - für eine geringe Wachstumsrate. Im unteren Feld ist dann eine eher qualitative Beurteilung der Oberfläche dargestellt. Generell ist anzustreben, dass sowohl die Rauheit als auch die Dichte an Löchern möglichst gering ist, so dass z.B. eine aus einzelnen Kristalliten bestehende Proben als schlecht eingeordnet wurde.

Die Präsentation der Ergebnisse gliedert sich ebenfalls nach den variierten Parametern. Zuerst werden verschiedene Konzepte zur Nukleation untersucht und dann der Einfluss des V/III-Verhältnisses. Darauf wird der Einfluss der Atmosphäre behandelt, welche durch ihre Zusammensetzung, den Druck und die Fliesgeschwindigkeit der Gase verändert wird. Anschließend folgen die Untersuchungen zur Temperatur und weiteren Konzepten zur Verbesserung der Schichtqualität.

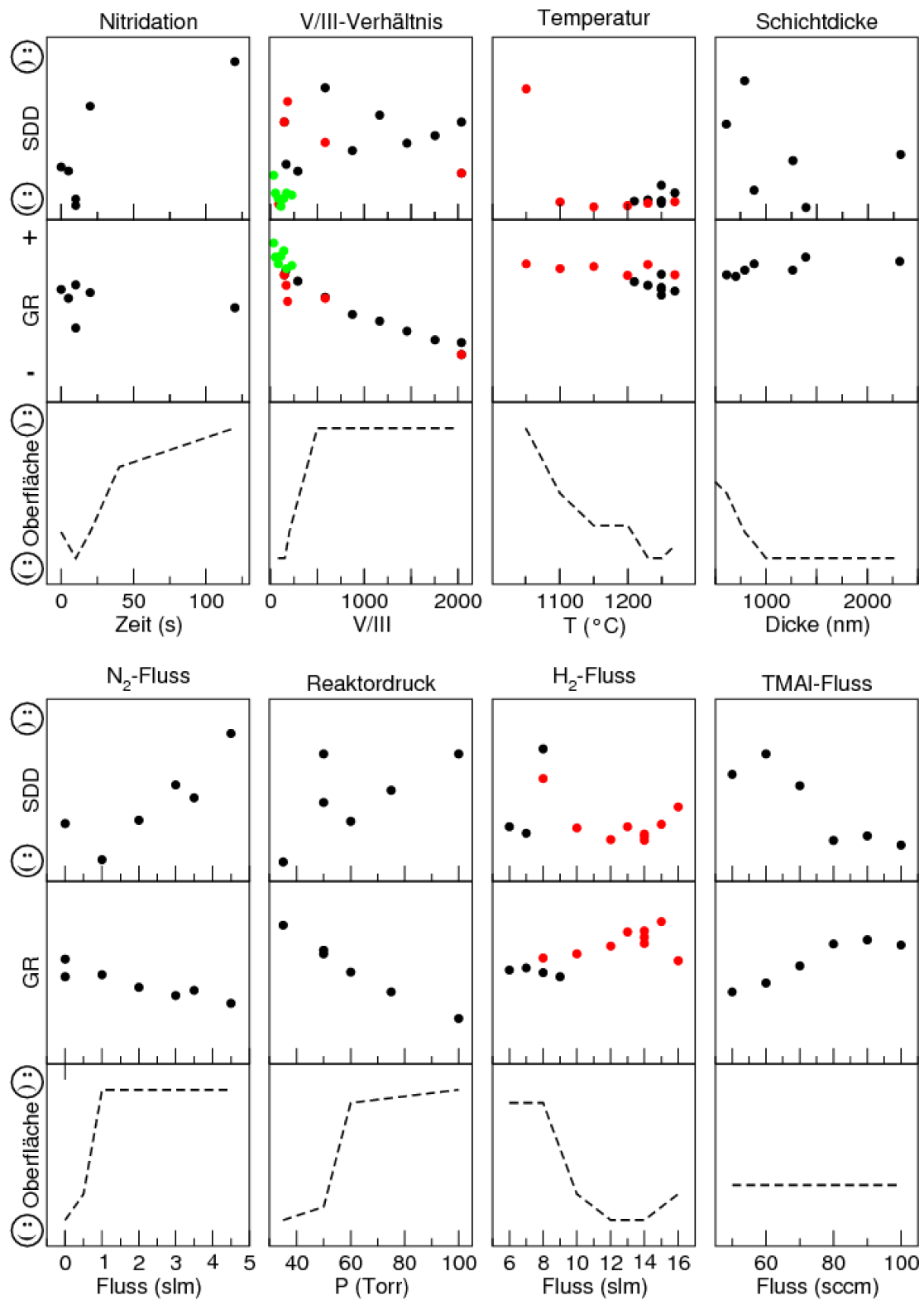


Abb. 5.1: Skizze zum Einfluss der variierten Wachstumsparameter auf die Schraubenversetzungsdichte, die Wachstumsrate und die Qualität der Oberfläche.

5.2.1 Wachstumsstart

Nitridation

Im Abschnitt 4.2.2 Wachstumsstartsubsection.4.2.2 wurde für das gepulste Wachstum gezeigt, dass die Qualität von AlN-Schichten stark von den Bedingungen zum Wachstumsstart abhängig ist. Daher wurden auch für das kontinuierliche Wachstum verschiedene Ansätze zur Nukleation bzw. zur Vorbehandlung im Reaktor getestet. Auf Grund der Erkenntnisse aus dem gepulsten Wachstum wurde als erstes der Einfluss einer Nitridation bei der Wachstumstemperatur von 1250 °C untersucht. In Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120a ist eine REM-Aufnahme einer Probe zu sehen, die bei einem V/III-Verhältnis von 582 ohne Nitridation im klassischen Sinn, jedoch mit einem geringen NH₃-Vorfluss über 10 s hergestellt wurde. Verglichen mit der Menge an Ammoniak, die bei der Herstellung von GaN-Pseudosubstraten angeboten wird, beträgt die hier verwendete Menge ca. 0,2 %, so dass vermutlich ein anderer Nukleationsprozess vorliegen wird. Daneben ist die Aufnahme einer Probe zu sehen, die für 120 s bei einem NH₃-Fluss von 1000 sccm nitridiert und anschließend bei gleichem V/III-Verhältnis überwachsen wurde; die gleiche Morphologie ergab sich auch bei einer Nitridationszeit von 30 s. Bei beiden Proben ist eine körnige Oberfläche zu sehen, die bei der Probe mit langer Nitridation in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120b durch dreieckige bis längliche, klar separierte Strukturen gekennzeichnet ist. Bei kurzer Nitridation sind die Strukturen eher verschwommen und größer, was auf größere Nukleationskeime hindeutet. Weiterhin ist die Halbwertsbreite der 0002 Rockingkurve dieser Probe deutlich geringer, was ebenfalls auf eine höhere Kristallqualität hindeutet.

In einer weiteren Serie wurden Proben bei einem deutlich geringeren V/III-Verhältnis von 155 hergestellt und der Einfluss einer ebenfalls deutlich geringeren Nitridation untersucht. Bei einem NH₃-Fluss von 270 sccm wurde für Zeiten zwischen 0 s bis 40 s und 120 s nitridiert und anschließend ca. 1 µm AlN abgeschieden. REM-Aufnahmen der Proben sind in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120d - f zu sehen. Bezüglich der Morphologie ist festzustellen, dass die Proben mit einer Nitridation zwischen 0 s und 20 s glatte Oberflächen haben, wie es in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120d zu sehen ist. Ab einer Nitridationszeit von 20 s nimmt die Dichte der Löcher jedoch stark zu und die Form wird länglich (Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120e). Bei 120 s Nitridation ist die Oberfläche dann wieder körnig.

Aus Röntgenuntersuchungen ist festzustellen, dass sich für 0 - 20 s Nitridation kein klarer Trend bezüglich Kristallqualität zeigt, für längere Nitridation die Halbwertsbreiten jedoch stark ansteigen, was die schlechtere Qualität dieser Proben bestätigt. Die besten Proben können somit durch eine kurze Nitridation erzielt werden, so dass auch in Anlehnung der Erkenntnisse des gepulsten Wachstums standardmäßig eine Nitridation von 10 s durchgeführt wurde.

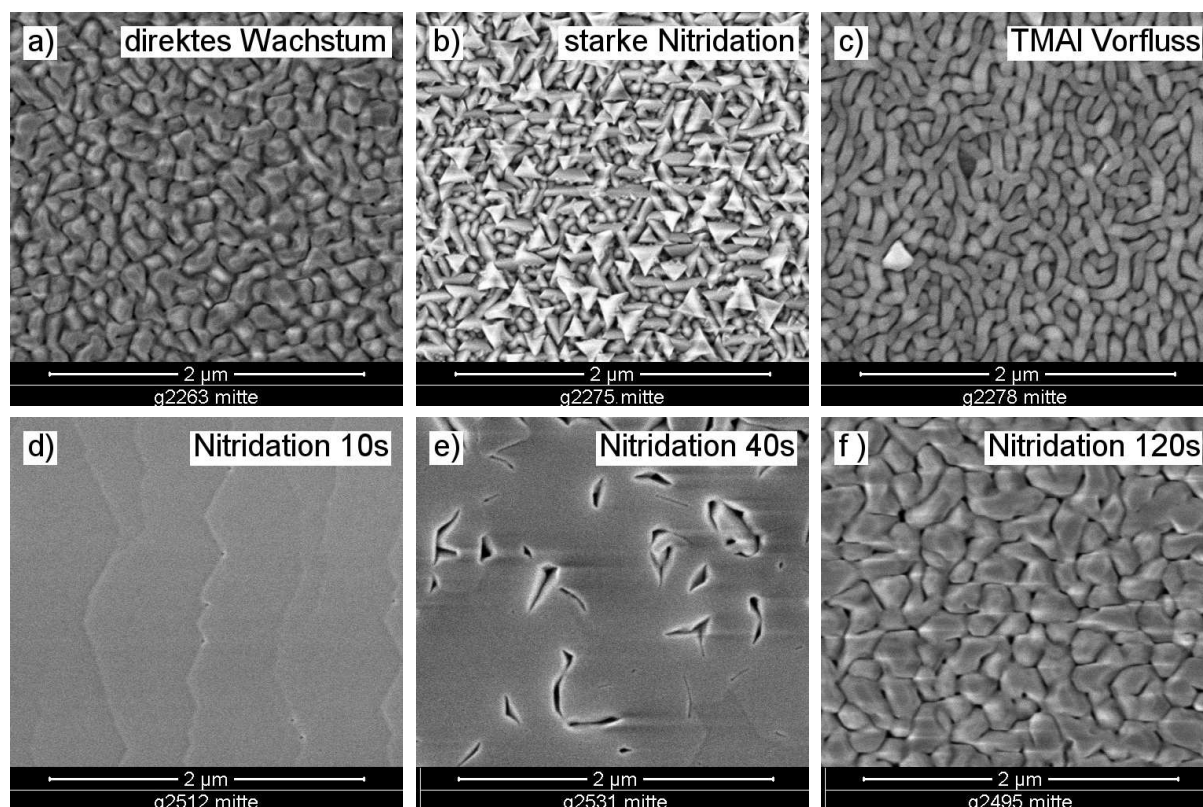


Abb. 5.2: REM-Aufnahmen von Proben mit verschiedenen Ansätzen zum Wachstumsstart. (a-c) Wachstum bei $V/III = 582$, a) kurze Nitridation, $d = 500$ nm, b) Nitridation 120 s, $d = 340$ nm, c) TMAI Vorfluss 10 s, $d = 440$ nm. (d-f) Wachstum bei $V/III = 155$, d) Nitridation 10 s, $d = 1,2$ µm, e) Nitridation 40 s, $d = 1,2$ µm, f) Nitridation 120 s, $d = 900$ nm.

Metallisierung

Alternativ wurde auch der Einfluss einer Metallisierung bzw. eines Vorflusses von TMAI auf das Wachstum untersucht. In Abbildung 5.2REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.12 ist eine REM-Aufnahme einer Probe mit 10 s TMAI-Vorfluss und einem V/III -Verhältnis von 582 zu sehen. Diese zeigt eine gewisse Ähnlichkeit zur stark nitrierten Probe. Es sind ebenfalls längliche und auch dreieckige Strukturen zu sehen, die jedoch stärker miteinander verwachsen scheinen. Bei längerem TMAI Vorfluss nimmt die Zahl der Dreiecke zu, und auch sind die länglichen Strukturen schärfer begrenzt, was die Ähnlichkeit zu den stark nitrierten Proben erhöht. Wird das AlN nach einem 10 s Vorfluss jedoch bei einem V/III -Verhältnis von 155 abgeschieden, erhält man glatte Oberflächen, die nur eine geringe Zahl von Löchern aufweisen. Verglichen mit einer nitrierten Probe sind jedoch die Halbwertsbreiten der Röntgenmessungen etwas größer. Äquivalente Ergebnisse wurden auch bei den gepulst hergestellten Proben im Abschnitt 4.2.2Wachstumsstartsubsection.4.2.2 beobachtet und durch eine höhere Dichte und Orientierung an Nukleationskeimen erklärt.

Der Ansatz eines TMAI-Vorflusses ist also auch für das kontinuierliche Wachstum von AlN nicht sinnvoll.

Kurze Nitridation

Um das Wachstum bei kurzer Nitridation weiter zu untersuchen, wurde in einer Serie das Wachstum an bestimmten Punkten unterbrochen und die Proben wurden anschließend im REM untersucht (Abbildung 5.4REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124). Die entsprechenden Zeitpunkte sind in einer zugehörigen in situ Reflektometrie Kurve im Graphen 5.3In-situ-Reflektometrie, Wachstumsabbruchfigure.caption.123 durch rote Punkte markiert.

In Abbildung 5.4REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124a ist die Oberfläche nach 10 s Nitridation zu sehen. Es sind helle Punkte von einigen zehn Nanometer Ausdehnung zu erkennen. In Abbildung 5.4REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124b ist eine Probe nach 10 s AlN-Wachstum zu sehen. Es sind wieder helle Punkte zu erken-

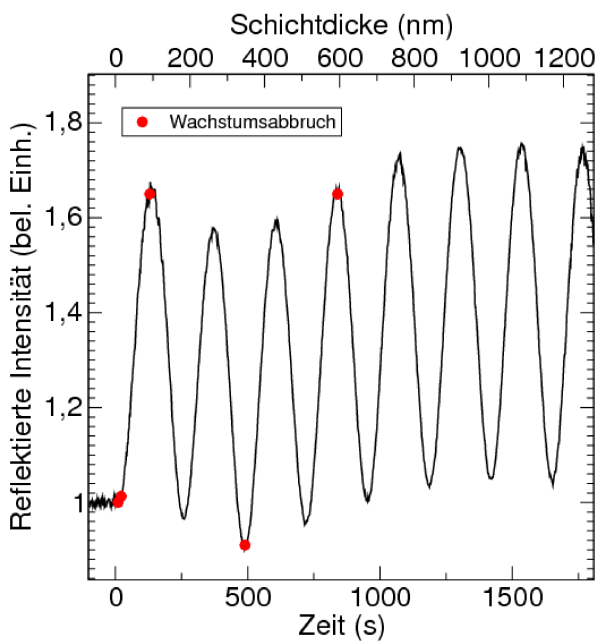


Abb. 5.3: In-situ-Reflektometrie einer Probe mit den gleichen Wachstumsparametern, wie sie auch für die Proben in Abbildung 5.4REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124 verwendet wurden. Die Zeitpunkte der Wachstumsunterbrechung sind durch rote Punkte markiert. Weiterhin ist zu erkennen, dass die mittlere Reflektivität zuerst absinkt, was durch eine Aufrauung der Oberfläche zu erklären ist. Ab 500s Wachstum steigt sie wieder an und ist ab ca. 1000s konstant, was einer Schichtdicke von 700-800 nm entspricht.

nen und dazwischen scheinen sich weitere Strukturen auszubilden, die jedoch in REM-Aufnahmen nur schlecht darzustellen sind. In Abbildung 5.4REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124c ist eine Probe zu sehen, bei der das Wachstum nach 100 s abgebrochen wurde, was einer Schichtdicke von ungefähr 60 nm entspricht. Zu erkennen sind meanderförmige Strukturen und Inseln, die in gewissem Maße eine hexagonale Form aufweisen. In den Abbildungen 5.4REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124d-f sind Proben nach 500 s bzw. 900 s Wachstum zu sehen, wobei zu beachten ist, dass der Bildausschnitt viermal größer ist. Nach 500 s bzw. 300 nm Schichtdicke ist die Oberfläche geschlossen, weist aber noch eine große Anzahl von Löchern und Gräben auf, die nach 900 s

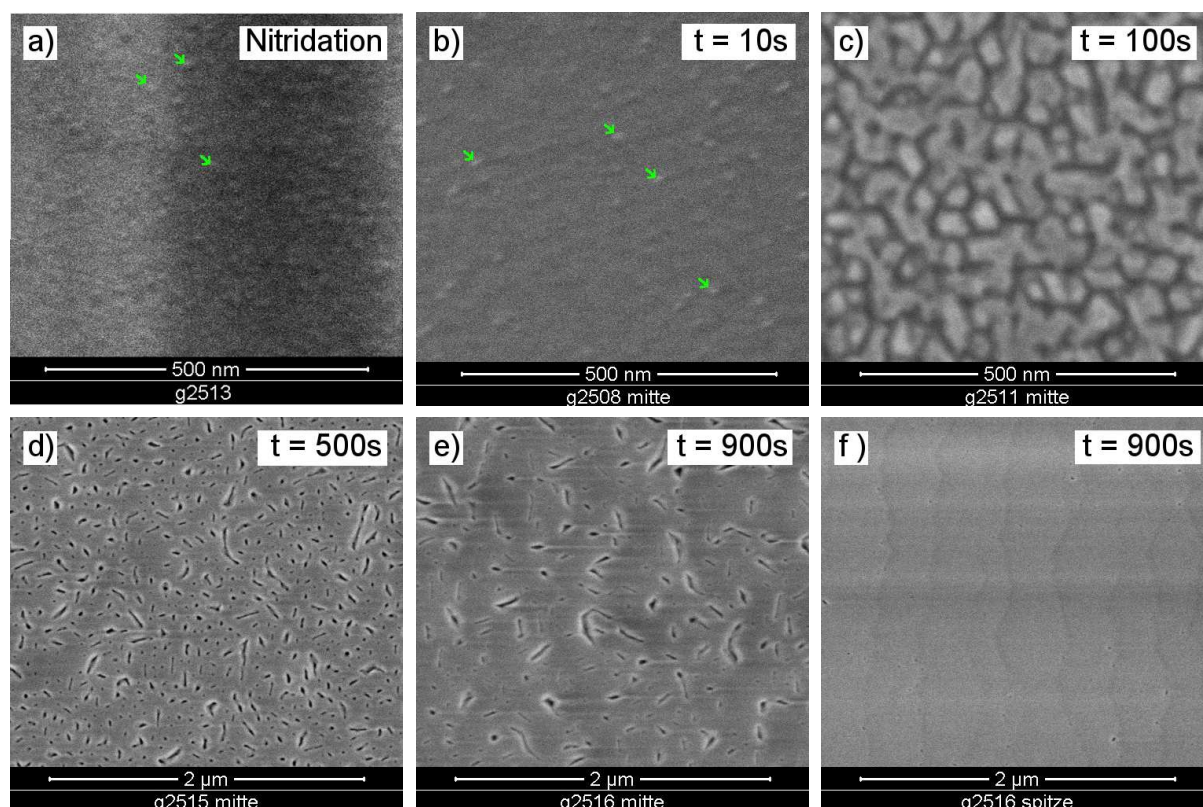


Abb. 5.4: REM-Aufnahmen von Proben in verschiedenen Stadien des Wachstums. a) nach 10 s Nitridation, b) 10 s Wachstum, c) 100 s Wachstum, d) 500 s Wachstum, e) 900 s Wachstum, f) 900 s Wachstum an Probenspitze aufgenommen.

reduziert sind. Insbesondere sind kleinere Löcher fast verschwunden. In der Abbildung f ist ebenfalls eine Aufnahme der Probe nach 900 s Wachstum zu sehen, die jedoch von der Spitze der Probe stammt. Dort ist die Oberfläche vollständig geschlossen und weist nur wenige Löcher auf. Zu erklären ist dieser Effekt durch Temperaturunterschiede, wie sie in Abschnitt 5.2.4 Temperatursubsection.5.2.4 diskutiert werden. Anhand der Serie lässt sich gut erkennen, dass es auf Grund der geringen Oberflächenmobilität der Addukte recht lange dauert, bis sich eine geschlossene Oberfläche bildet. Wie im Abschnitt 5.2.7 Analyse der Verspannungsubsection.5.2.7 gezeigt wird, ist dies erst ab 800 - 900 nm Schichtdicke gegeben, was auch durch die konstante Amplitude der Reflektivität im Graphen 5.4 REM-Aufnahmen Variation Nitridationfigure.caption.124 verdeutlicht wird.

Tieftemperatur Nukleationsschicht

Ein weiterer Ansatz für eine Nukleationsschicht, wie sie für die Herstellung von GaN-Templates verwendet wird, ist die Abscheidung einer dünnen, polykristallinen Schicht bei tiefen Temperaturen. Diese desorbiert teilweise bei höheren Temperaturen, so dass nur große Kristallite übrig bleiben, die für das nachfolgende Schichtwachstum als Keim die-

nen. Da es auf Grund der großen Temperaturstabilität von AlN nicht zu einer Desorption bei der Wachstumstemperatur kommt, ist es nicht sinnvoll, einen solchen Ansatz mit AlN-Nukleationsschicht für die Herstellung von AlN zu wählen. Stattdessen wurde der Ansatz einer tieftemperatur GaN-Schicht getestet, die zum einen direkt bei 1250 °C und zum anderen erst dünn bei 1050 °C und anschließend bei 1250 °C weiter überwachsen wurde. Auf diese Weise könnte erreicht werden, dass sich große Nukleationskeime bilden, die im Wachstum dominieren und so zu großen Kristalliten und damit geringen Versetzungsdichten führen.

Die Oberfläche der ersten Probe sieht genau so aus wie die einer Probe ohne vorhergehende Nitridation, die in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120a zu sehen ist. Es ist also davon auszugehen, dass das GaN auf Grund der hohen Wachstumstemperatur vollständig desorbiert ist. Ein weiteres Indiz hierfür ist, dass die in situ gemessene Reflektivität während des Aufheizens vollständig auf das Niveau des reinen Saphirs zurückgekehrt ist, nachdem sie während der GaN-Abscheidung deutlich angestiegen war.

Die Oberfläche der zweiten Probe hat ebenfalls Ähnlichkeit mit der Probe in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen Variation Vorbehandlungfigure.caption.120a, zeigt schärfer abgegrenzte Kristallite, die etwas größer zu sind. Die Herstellung dominierender Nukleationskeime scheint also erfolgreich gewesen zu sein, wobei es allerdings nicht zur Koaleszenz der Kristallite gekommen ist. Da der Ansatz einer tieftemperatur GaN-Nukleationsschicht keine signifikante Verbesserung des Wachstums darstellt, wurde er nicht weiter verfolgt.

5.2.2 Einfluss des V/III-Verhältnisses

Wie auch schon im Abschnitt 4.2.5 V/III-Verhältnissubsection.4.2.5 gezeigt wurde, hat das V/III-Verhältnis einen starken Einfluss auf die Schichtqualität. Bei einer Temperatur von 1250 °C und einem konstanten TMAI-Fluss von 77 $\mu\text{mol}/\text{min}$ wurde das V/III-Verhältnis durch Änderung des NH_3 -Flusses variiert. Vor dem eigentlichen Wachstum wurde der NH_3 -Fluss in den Reaktor in 10 - 15 s auf den angestrebten Fluss erhöht, so dass alle Proben in gewisser Weise nitridiert wurden. Die Dicke der Proben liegt im Bereich zwischen 350 nm und 500 nm, wobei die Proben mit hohem V/III-Verhältnis in der Regel dünner sind.

In Abbildung 5.6 Graph GR vs. V/IIIfigure.caption.127 ist der Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Wachstumsrate und die Oberflächenrauheit dargestellt. Es ist eindeutig, dass ein niedriges V/III-Verhältnis zu glatteren Schichten führt, was auch anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 REM-Aufnahmen Variation V/IIIfigure.caption.126a - d zu sehen ist.

Bei einem Verhältnis von 2000, wie es meistens für die Herstellung von GaN genutzt wird, bilden sich klar separierte, hexagonale Kristallite. Mit sinkendem V/III-Verhältnis nimmt deren Größe leicht ab und es kommt zu einem zunehmenden Verwachsen einzelner Kristallite, was in der Ausbildung eher meanderförmiger Strukturen endet (Abbildung 5.5 REM-Aufnahmen Variation V/IIIfigure.caption.126c). Bei dem an der verwendeten Anlage minimal möglichen NH_3 -Fluss ist die Oberfläche weitestgehend geschlossen, zeigt aber noch teilweise stark ausgedehnte Löcher oder Gräben, was auf eine nicht vollständige Koaleszenz der Kristallite hindeutet.

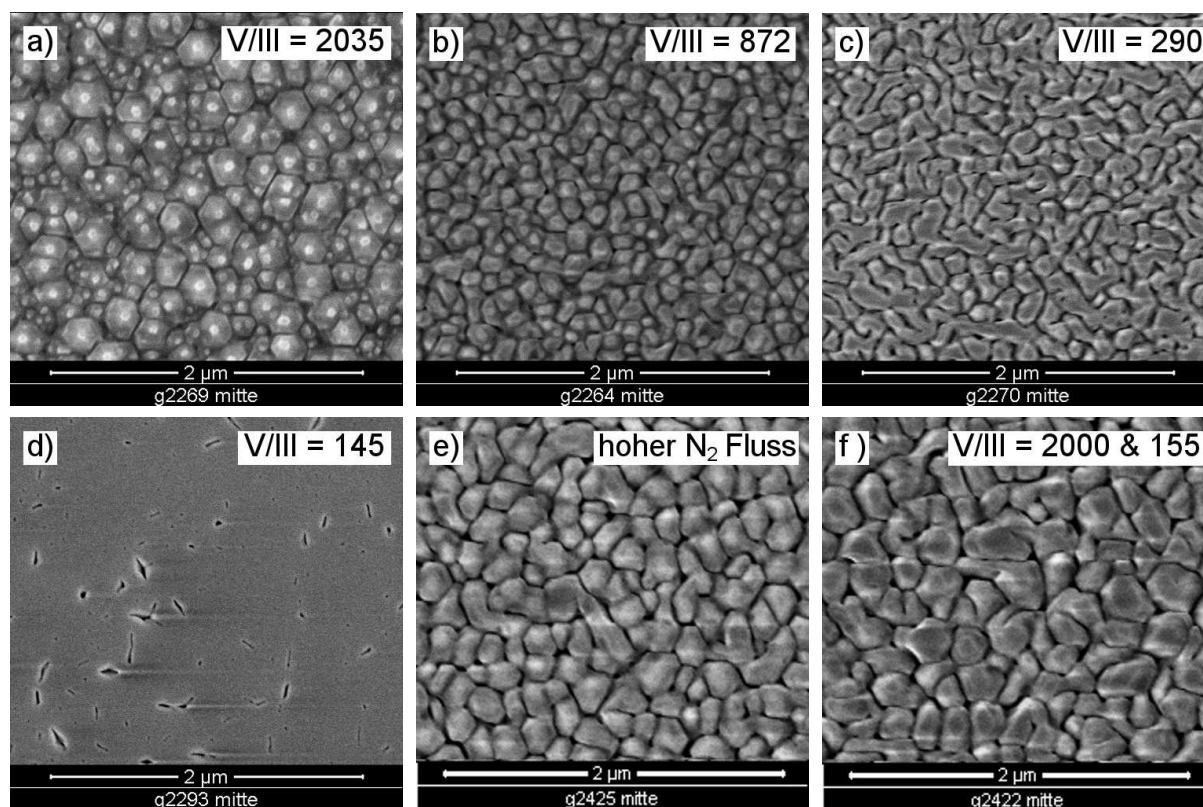


Abb. 5.5: REM-Aufnahmen von Proben bei verschiedenem V/III-Verhältnis hergestellt. a) $V/III = 2035$, b) $V/III = 872$, c) $V/III = 291$, d) $V/III = 145$. e) $V/III = 155$ und N_2 -Fluss 3500 sccm, was dem NH_3 -Fluss der Probe a entspricht. f) Variation des V/III-Verhältnisses während des Wachstums, erst $V/III = 2000$ dann $V/III = 155$.

Eine weitere Verringerung des V/III-Verhältnisses auf 86 ist durch eine Erhöhung des molaren TMAI-Flusses auf $130 \mu\text{mol}/\text{min}$ möglich. Die so hergestellte Probe (hier nicht abgebildet) besitzt eine vollständig geschlossene Oberfläche, wobei zu beachten ist, dass die Schichtdicke mit 1400 nm deutlich größer ist. Weiterhin ist festzustellen, dass die Wachstumsrate mit $4,4 \mu\text{m}/\text{h}$ ebenfalls stark erhöht ist, wodurch bei gleicher Wachstumszeit eine deutlich dickere Schicht abgeschieden wurde.

Aus dem Graphen 5.6 Graph GR vs. V/III figure.caption.127 kann ferner abgelesen werden, dass die Wachstumsrate mit steigendem NH_3 -Fluss auf weniger als die Hälfte sinkt. Dies ist auf eine erhöhte Bildung von Partikeln zurückzuführen, wie sie in Abschnitt 2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxiesubsection.2.1.2 beschrieben wurde. Da die Halbwertsbreiten der Röntgenuntersuchungen jedoch keinen eindeutigen Trend zeigen, ist weiterhin davon auszugehen, dass sich die Partikel nicht an der AlN-Schicht anlagern, sondern mit dem Trägergas aus dem Reaktor entfernt werden.

Ein weiterer Effekt des V/III-Verhältnisses ist im Graphen 5.7 Graph Braggposition vs.

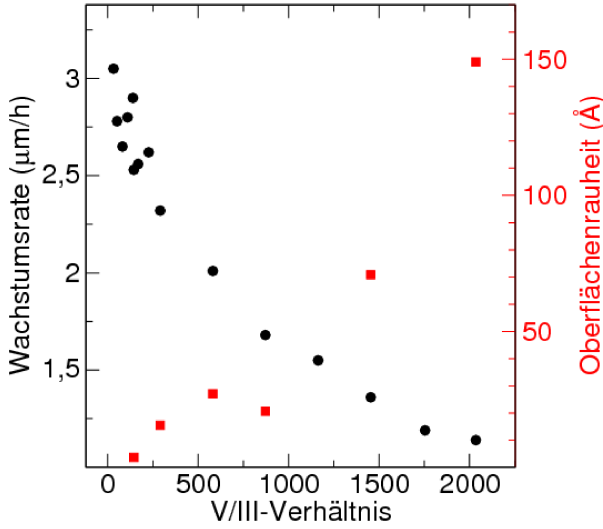


Abb. 5.6: Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Wachstumsrate und die Oberflächenrauheit.

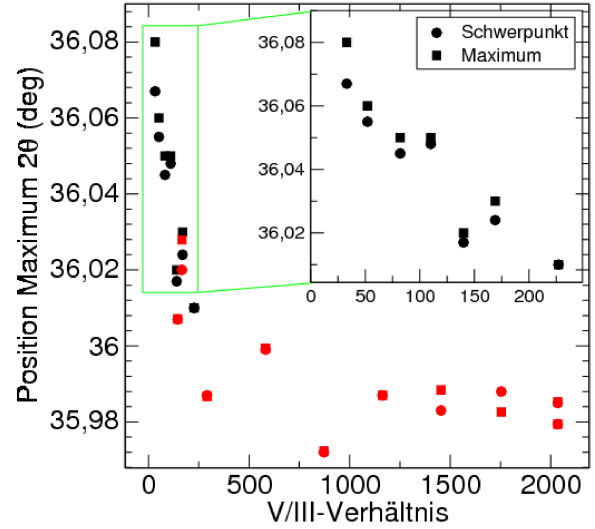


Abb. 5.7: Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Position des 0002 Reflexes. Proben aus zwei Serien farblich markiert.

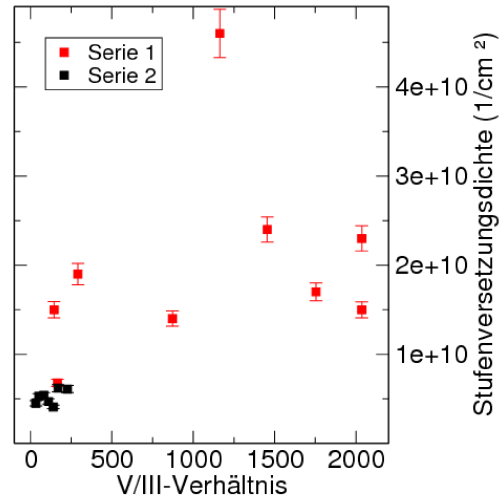
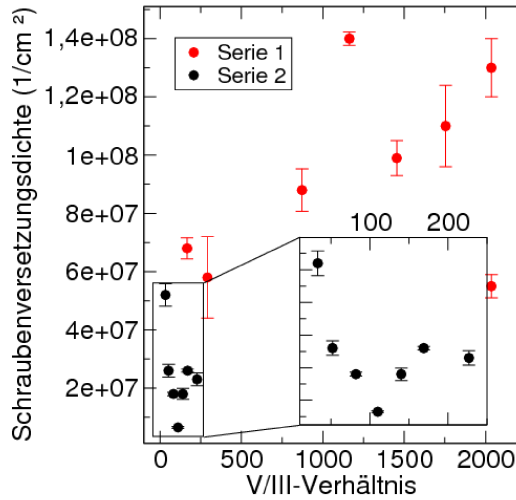


Abb. 5.8: Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Versetzungsdichte. Als Einsetzung im linken Graph vergrößerter Ausschnitt für geringe V/III-Verhältnisse.

V/IIIfigure.caption.127 zu sehen, in dem die 2θ -Position des 0002 Reflexes über das V/III-Verhältnis aufgetragen ist. Dabei wurde zum einen die Mitte eines Gauss-Fit als Schwerpunkt betrachtet und zum anderen die Position des absoluten Maximums bei Proben, die eine Doppelspitze zeigen (siehe Abschnitt 5.2.7 Analyse der Verspannungssubsection.5.2.7). Neben der zuvor diskutierten Serie 1 (rote Punkte) sind Daten einer zweiten Serie dargestellt, die unter Verwendung eines anderen Massenflussreglers bei geringeren NH_3 Flüssen (250-56 sccm) hergestellt wurden (Serie 2). Der TMAI-Fluss betrug hingegen ebenfalls $77 \mu\text{mol}/\text{min}$ und die Schichtdicke wurde durch Anpassen der Wachstumszeit auf ca. 1200 nm

eingestellt. Bei hohem V/III-Verhältnis sind die Schichten deutlich kompressiv verspannt, was sich in einem Braggwinkel kleiner $36,04^\circ$ äußert. Ab einem Verhältnis von 250 ändert sich die Verspannung deutlich, so dass sie bei $V/III < 100$ zu tensil übergeht. Zu erklären ist dies durch eine erhöhte laterale Wachstumsrate, die dazu führt, dass sich Korngrenzen schneller schließen und der Kristall dazu leicht gedehnt wird.

Generell ist festzustellen, dass ein geringeres V/III-Verhältnis zu bevorzugen ist, da ein laterales Wachstum begünstigt wird und die Schichten glatter werden. Weiterhin ist auch eine deutliche Verringerung der Versetzungsdichten zu beobachten, die in Abbildung 5.8 Versetzungsdichte vs. V/III dargestellt sind. Die Stufenversetzungsdichte streut wieder stark um ca. $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ wobei eine leichte Abnahme zu beobachten ist. Insbesondere die Proben der Serie 2 haben mit ca. $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ eine deutlich reduzierte Dichte. Die Schraubenversetzungsdichte sinkt für die Serie 1 linear, wobei einige Messwerte deutlich abweichen. Die Proben der Serie 2 zeigen ebenfalls deutlich geringere Versetzungsdichten im Bereich von $1 - 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Als Einsetzung im linken Graph ist der V/III-Bereich zwischen 0 und 250 dargestellt, um den Einfluss zu verdeutlichen. Man erkennt dort ein Minimum bei einem V/III-Verhältnis von 100, das auch durch Imura et al. [104] ($V/III = 116$) bevorzugt wird.

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, unterscheiden sich die Proben durch die Intensität der Nitridation, da der NH_3 variiert wurde. Es wäre daher von Interesse, das V/III-Verhältnis auch noch einmal für Proben zu variieren, die eine identische Nukleationsschicht von einigen 10 nm besitzen.

Wachstum bei variierendem V/III-Verhältnis

Von Imura et al. [104] wird berichtet, dass ein hohes V/III-Verhältnis zur Ausbildung größerer Kristallite führt, die laterale Wachstumsrate jedoch bei einem geringen Verhältnis höher ist. Daher wurde von ihnen das V/III-Verhältnis während des Wachstums schrittweise reduziert, um möglichst große Kristallite und eine glatte Oberfläche zu erhalten. Ein ähnlicher Versuch wurde hier in der Weise durchgeführt, dass eine dünne Schicht bei $V/III=2000$ und dann die eigentliche Schicht bei $V/III=155$ abgeschieden wurde. Das Ergebnis ist eine Schicht, deren Morphologie in Abbildung 5.5 REM-Aufnahmen Variation V/III zu sehen ist. Die Kristallite sind deutlich größer als z.B. in Abbildung c, jedoch immer noch deutlich voneinander getrennt. Es wäre daher an dieser Stelle von Interesse gewesen, ab welcher Schichtdicke es zu einer vollständigen Koaleszenz kommt, zumal die Proben der obigen Veröffentlichung mit $9 \mu\text{m}$ deutlich dicker sind.

Variation der Wachstumsrate

Die Wachstumsrate wurde variiert, indem bei einem konstanten V/III-Verhältnis von 145 sowohl der TMAI- als auch der NH_3 -Fluss reduziert wurde. Es wurden jeweils ca. $1 \mu\text{m}$ dicke Schichten abgeschieden, die sich bezüglich der Morphologie nicht unterschieden. In Abbildung 5.9 Einfluss des TMAI-Flusses auf die Wachstumsrate ist die Wachstumsrate über dem TMAI-Fluss aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass diese bis zu ei-

nem TMAI-Fluss von 80-90 sccm linear ansteigt und dann konstant ist. Dies lässt vermuten, dass das Wachstum bei geringen Flüssen transportlimitiert ist und zusätzlich angebotene Reagenzien direkt zum Schichtwachstum beitragen. Ab einem gewissen Fluss steigt die Konzentration der Reagenzien in der Atmosphäre so weit an, dass die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen von NH_3 und TMAI in der Gasphase deutlich erhöht ist. Dies führt dann zu vermehrten Vorreaktionen und der Bildung von Partikeln, was ab einem TMAI-Fluss von ca. 90 sccm zu einer Begrenzung der Wachstumsrate führt.

Bezüglich der Versetzungsdichten ist festzustellen, dass die Schraubenversetzungsdichte mit sinkender Wachstumsrate leicht ansteigt, wohingegen die Stufenversetzungsdichte keinen eindeutigen Trend zeigt. Die erhöhte Schraubenversetzungsdichte ist vermutlich dadurch zu erklären, dass sich bei einem geringen Angebot an NH_3 während der Nitridation mehr

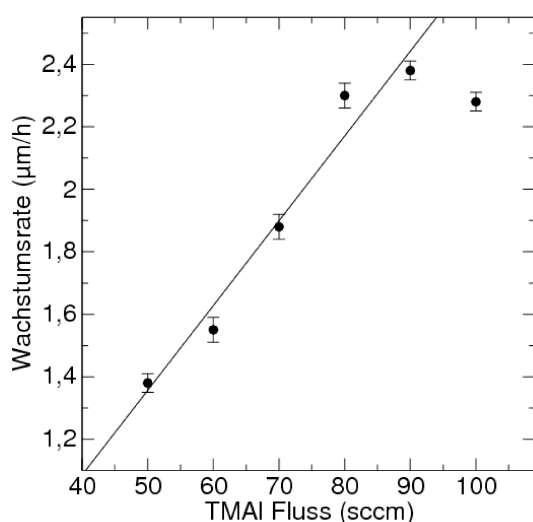


Abb. 5.9: Einfluss des TMAI-Flusses auf die Wachstumsrate.

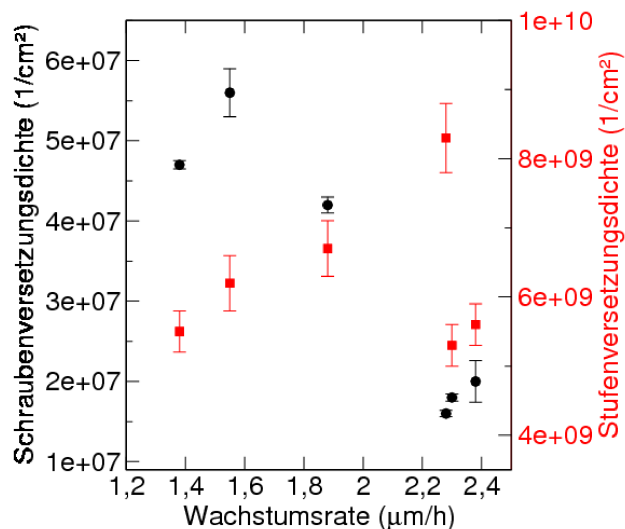


Abb. 5.10: Einfluss der Wachstumsrate auf die Versetzungsdichten.

Nukleationskeime bilden und im Folgenden auch die Kristallite kleiner sind, was zu einer erhöhten Zahl von Korngrenzen führt. Zu überprüfen wäre dies z.B. dadurch, dass das Wachstum unter Standardbedingungen begonnen wird und dann die Flüsse reduziert werden.

5.2.3 Einfluss der Atmosphäre

Zusammensetzung des Trägergases

Neben dem V/III-Verhältnis hat auch die Zusammensetzung der Atmosphäre im Reaktor durch die Wahl der Trägergase einen Einfluss auf das Wachstum. Bei einem Standard-Trägergasfluss von 10 slm und einem V/III-Verhältnis von 582 wurde daher bis zu 50 % des H_2 -Trägergases durch N_2 ersetzt. Ausgehend von einer Schicht die aus einzelnen teilweise miteinander verwachsenen Kristalliten besteht (siehe Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen

Variation Vorbehandlungfigure.caption.120a), ändert sich jedoch fast nichts mit zunehmendem N_2 -Anteil. Lediglich die Probe, die bei einem Verhältnis von 1/1 hergestellt wurde, zeigt etwas schärfer begrenzte Kristallite, wie es auch für höhere V/III-Verhältnisse beobachtet wird.

In Abbildung 5.11 Graph GR vs. N_2 , NH_3 -Anteilfigure.caption.133 ist die Wachstumsrate gegen den N_2 -Fluss (rot) und für eine weitere Serie gegen den NH_3 -Fluss (schwarz) aufgetragen. Der Gesamtfluss beträgt bei allen Proben 10 slm, wobei der restliche Fluss durch H_2 bereitgestellt wird. Zu erkennen ist, dass die Wachstumsrate mit steigendem N_2 -Anteil von ca. $2 \mu\text{m/h}$ auf $1,2 \mu\text{m/h}$ sinkt. Zurückzuführen ist dies auf eine dickere Grenzschicht und eine verringerte Diffusivität der Reagenzien, da Stickstoff eine deutlich höhere Viskosität als Wasserstoff hat und die Diffusivität von NH_3 in N_2 geringer ist (siehe Tabelle 2.1 Ausgewählte Materialparameter für Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak.table.caption.16). Basierend auf diesen Werten wurde die Wachstumsrate nach Gleichung 2.6 Simulation der Wachstumsrateequation.2.1.6 simuliert, wobei lediglich der Ordinatenabschnitt als freier Parameter zugelassen war. Für den Fit 2 wurde zusätzlich das Verhältnis der Diffusivität der Reagenzien in $H_2:N_2$ variiert, wodurch sich eine noch bessere Übereinstimmung ergibt. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass gerade die Diffusivität nur schlecht abgeschätzt werden kann, da wenig Daten zur Verfügung stehen und sich vor allem größere Komplexe in der Gasphase bilden, für die gar keine Daten existieren.

Ebenfalls dargestellt ist das Verhalten bei einem erhöhten NH_3 -Anteil, das bereits im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. Auf eine Simulation der Messwerte wurde verzichtet, da hier eine Verringerung der Diffusion durch eine dickere Grenzschicht auszuschließen ist, da die Viskositäten von H_2 und NH_3 recht ähnlich sind. Weiterhin fehlen Daten für die Diffusivität von TMAI in NH_3 , so dass nicht zwischen dem Einfluss einer veränderten Diffusivität und dem Einfluss vermehrter Vorreaktionen unterschieden werden kann.

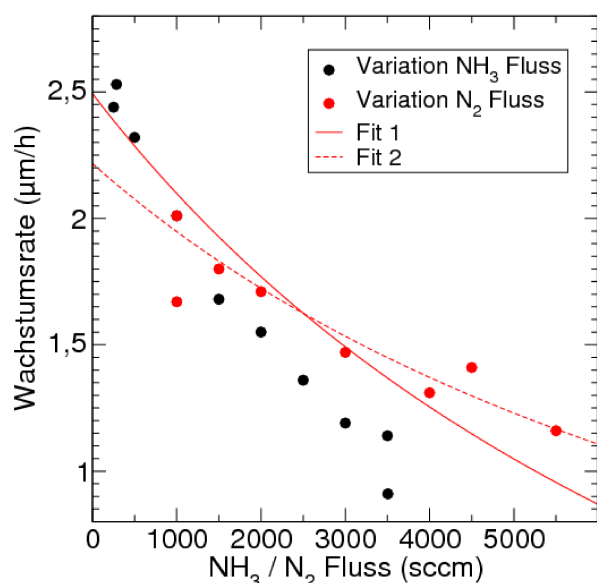


Abb. 5.11: Wachstumsrate in Abhängigkeit des N₂ bzw. NH₃-Anteils in der Atmosphäre, der zu einer Änderung der Viskosität führt. η (Ns/m²): H₂=8,9·10⁻⁶, NH₃=10,0·10⁻⁶, N₂=17,9·10⁻⁶. Basierend auf Gleichung 2.6 Simulation der Wachstumsrateequation.2.1.6 wurde die Wachstumsrate, in Abhängigkeit von der Viskosität und der Diffusivität, für verschiedenen N₂ Flüsse simuliert. Der Fit 1 basiert auf einem Verhältnis der Diffusivitäten von 4:1 und der Fit 2 auf einem Verhältnis von 1,5:1. Eine Anpassung für den NH₃-Anteil ist nicht sinnvoll, da die Viskosität zu H₂ vergleichbar ist.

Ein deutlich stärkerer Einfluss auf die Morphologie ist festzustellen, wenn bei einem V/III-Verhältnis von 155, der N₂-Anteil des Trägergases auf 3500 sccm erhöht wird. Dies entspricht gerade dem NH₃-Fluss, der bei einem V/III-Verhältnis von 2035 verwendet wird. An Stelle einer glatten, nahezu geschlossenen Oberfläche (Abb.5.5REM-Aufnahmen Variation V/IIIfigure.caption.126d) erhält man eine Morphologie, wie sie in Abbildung 5.5REM-Aufnahmen Variation V/IIIfigure.caption.126e zu sehen ist. Auffällig ist die Ähnlichkeit bezüglich Form und Größe der Kristallite zur Probe in Abbildung 5.5REM-Aufnahmen Variation V/IIIfigure.caption.126a, die bei einem V/III-Verhältnis von 2035 hergestellt wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass die Morphologie dieser Probe nicht nur durch das reine V/III-Verhältnis, und damit einhergehende Unterschiede in den Vorreaktionen, sondern auch durch eine veränderte Diffusion beeinflusst wird.

Ein weiterer Einfluss des N₂-Anteils in der Atmosphäre wurde von Hu et al. [120] beobachtet. Mit steigendem Anteil änderte sich die Verspannung von tensil zu kompressiv. Hier wurde ebenfalls eine leichte Zunahme einer kompressiven Verspannung beobachtet, die jedoch keinen klaren Trend mit dem N₂-Anteil zeigt, so dass dieser Effekt nicht weiter betrachtet wird.

Reaktordruck

Einen deutlichen Einfluss auf das Wachstum hat der Reaktordruck. Dieser wurde im Bereich von 35 - 100 Torr variiert. Exemplarische REM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.12REM-Aufnahmen Variation Reaktordruckfigure.caption.135 zu sehen. Bis 50 Torr erhält man glatte, geschlossene Oberflächen, wobei die bei 35 Torr hergestellten Proben eine etwas geringere Dichte an Löchern zeigen. Ab 60 Torr bilden sich wieder einzelne Kristallite, die zunehmend eine hexagonale Form haben.

Ebenfalls ist ein deutlicher Rückgang der Wachstumsrate zu erkennen, der im Graph

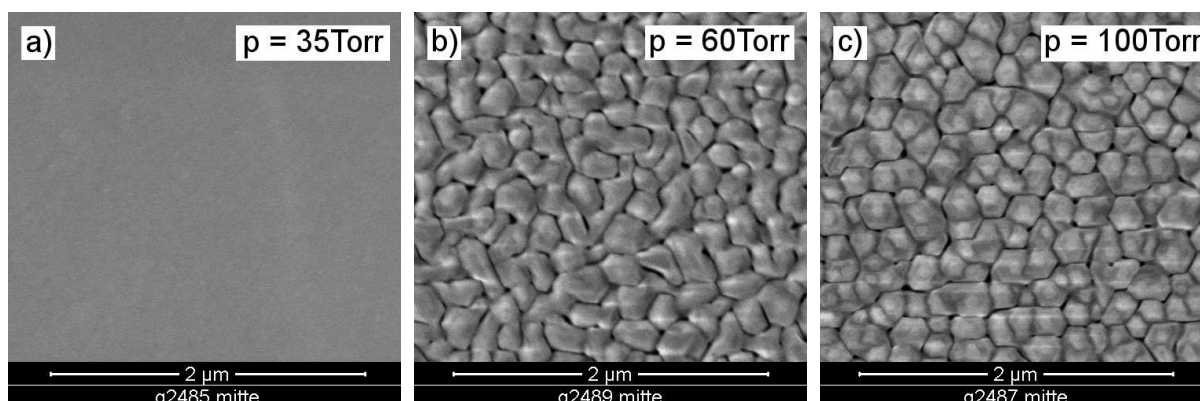


Abb. 5.12: REM-Aufnahmen von Proben bei unterschiedlichem Druck hergestellt. a) 35 Torr, b) 60 Torr, c) 100 Torr.

5.13 Graph GR vs. Reaktordruckfigure.caption.136 dargestellt ist. Die Messwerte sind weiterhin durch Simulationen angenähert, die im Fit 1 lediglich eine geringere Diffusivität (Fit 1) berücksichtigen. Im Fit 2 wurden zusätzlich vermehrte Vorreaktionen durch einen proportionalen Faktor berücksichtigt. Letztere nehmen mit dem Druck zu, da die Atmosphäre dichter wird und die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass Reagenzien in der Gasphase aufeinandertreffen und Partikel bilden, die mit dem Trägergas aus dem Reaktor entfernt werden. Entsprechendes wurde auch von Uehara et al., Lobanova et al. und Mihopopoulos et al. beobachtet und durch Simulationen bestätigt [43, 111, 114].

Gesamtfluss des Trägergases

Eine weitere Änderung der Atmosphäre ist durch die Variation des Trägergasflusses möglich. Bei einem konstanten V/III-Verhältnis von 155 und einem Druck von 50 Torr wurde der H_2 -Fluss zwischen 8 slm und 16 slm variiert.

In Abbildung 5.14 Graph SDD vs. H_2 -Flussfigure.caption.136 ist die Wachstumsrate und die Schraubenversetzungsdichte gegen den H_2 -Fluss aufgetragen. Die Wachstumsrate steigt bis zu einem Fluss von 14 slm linear an und fällt dann wieder um gut 10% ab. Bezüglich der Röntgenanalyse ist festzustellen, dass die Stufenversetzungsdichte nicht eindeutig beeinflusst wird, die Schraubenversetzungsdichte jedoch ein Minimum bei einem Fluss von 12-14 slm zeigt.

REM-Aufnahmen einiger Proben sind in der Abbildung 5.15 REM-Aufnahmen Variation H_2 -Flussfigure.caption.138 zu sehen. Bei einem Fluss von 8 slm erhält man einzelne Kristallite und ab 10 slm geschlossene Oberflächen mit länglichen Löchern, deren Anzahl mit steigendem Fluss abnimmt, so dass die Dichte bei 14 slm kleiner als $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ist. Für einen H_2 -Fluss von 16 slm steigt die Dichte der Löcher dann wieder stark an.

Zu erklären ist dieser Effekt dadurch, dass sich bei einem erhöhten Trägergasfluss und damit einer höheren Fließgeschwindigkeit v , eine dünnere Grenzschicht über dem Substrat ausbildet und die Addukte somit leichter zur Oberfläche diffundieren können. Bei einem Fluss von 16 slm ändert sich dann vermutlich das Strömungsmuster im Reaktor, so dass

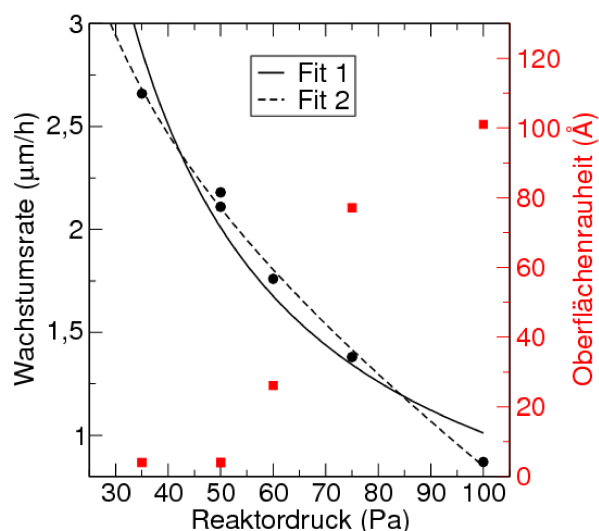


Abb. 5.13: Einfluss des Reaktordrucks auf die Wachstumsrate und die Oberflächenrauheit.

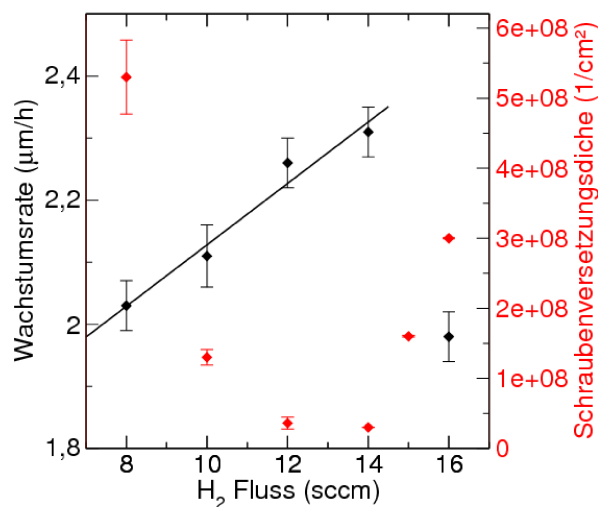


Abb. 5.14: Einfluss des H_2 -Fluss auf die Schraubenversetzungsdichte und die Wachstumsrate.

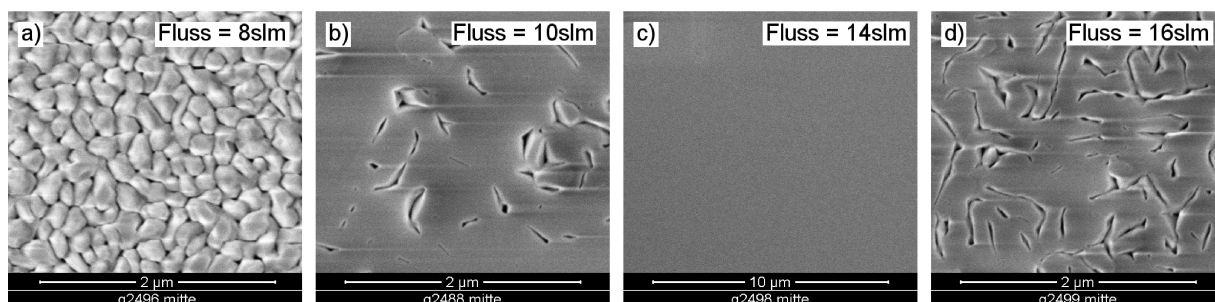


Abb. 5.15: REM-Aufnahmen von Proben, die bei unterschiedlichem H_2 -Fluss hergestellt wurden: a) 8 slm, b) 10 slm, c) 14 slm, d) 16 slm.

die Wachstumsrate einbricht und die Schichten schlechter werden.

Ein eher technologisch relevanter Effekt ist der Umstand, dass sich bei höheren Flüssen vermehrt weiße Partikel an den Linern und vor allem auch im Spalt zwischen innerem Liner und Suszeptor ablagern, so dass dieser schlechter zu entfernen ist. Der Grund hierfür sind ebenfalls veränderte Strömungsmuster, so dass ein zu hoher Trägergasfluss > 14 slm daher nicht zu empfehlen ist.

5.2.4 Einfluss der Temperatur

Wie in Abschnitt 4.2.7 Temperatursubsection.4.2.7 beschrieben, ist es möglich, glatte AlN-Schichten im gepulsten Wachstumsmodus bei 1100°C herzustellen. Für das kontinuierliche Wachstum werden hingegen meistens deutlich höhere Temperaturen verwendet.

Bei einem V/III-Verhältnis von 155 und einem H_2 -Fluss von 10 slm wurde die Wachstums-

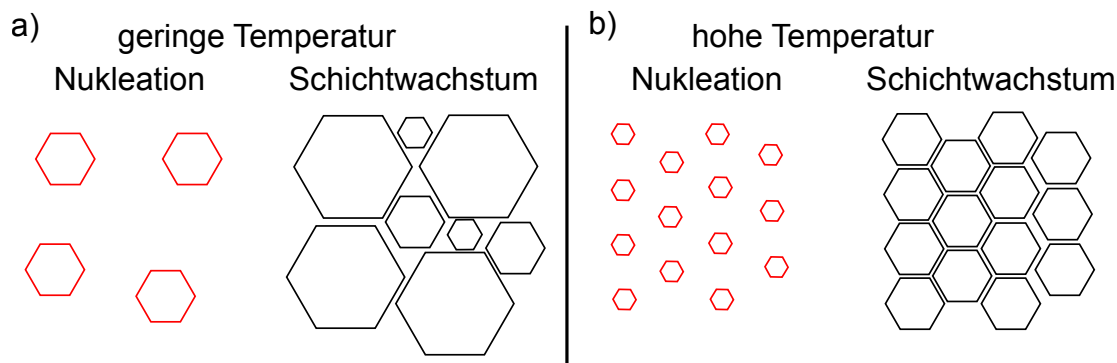


Abb. 5.16: Skizze des Nukleationsprozesses bei niedriger und hoher Temperatur.

temperatur dennoch im Bereich von 1050 - 1270 °C variiert. Wie für ein diffusionslimitiertes Wachstum zu erwarten, ist die Wachstumsrate konstant und liegt bei $(2,5 \pm 0,1)$ nm/h. In Abbildung 5.17 REM-Aufnahmen Variation Wachstumstemperaturfigure.caption.140 sind REM-Aufnahmen der entsprechenden Proben zu sehen, deren Dicke im Bereich von 900 nm liegt. Bei 1050 °C erhält man sehr raue Schichten und Strukturen, die eine unregelmäßige längliche Form aufweisen. Bei 1100 °C scheinen diese Strukturen zunehmend miteinander zu verwachsen, so dass geschlossene, glatte Bereiche von einigen 100 nm Größe entstehen. Im Bereich von 1150 °C bis 1200 °C erhält man glatte Schichten, die jedoch eine sehr hohe Dichte von länglichen Löchern aufweisen. Dabei sind zwei Formen zu unterscheiden, da die Löcher eher wie dünne Striche aussehen oder diese breiter sind und eine dreieckige Form haben. Bei einer Temperatur von 1230 °C erhält man dann glatte Schichten, die nur eine geringe Zahl kleiner Löcher aufweisen.

Zu erklären ist dieses Verhalten dadurch, dass sich bis 1100 °C eher wenige, große Nukleationskeime bilden, die aber auf Grund einer geringen lateralen Wachstumsrate nicht miteinander verwachsen (siehe Abbildung 5.16 Skizze des Nukleationsprozesses bei niedriger und hoher Temperatur. figure.caption.139). Ab 1150 °C bilden sich mehr Keime, die überwiegend die exakt gleiche Ausrichtung haben, so dass sich zwischen ihnen nur die dünnen Löcher bilden. Zwischen Keimen mit größerem Unterschied in der Ausrichtung bilden sich wieder die großen Löcher. Bei 1230 °C ist die laterale Wachstumsrate dann so groß, dass alle Löcher schon bei 900 nm Schichtdicke überwachsen werden.

Eine weitere Erhöhung der Wachstumstemperatur hat hingegen wieder einen negativen Einfluss auf die Morphologie, was sich in einer zunehmenden Zahl von teilweise stark ausgedehnten Löchern bei einer Wachstumstemperatur von 1270 °C zeigt. Ein Grund hierfür könnte wieder ein Unterschied im Nukleationsprozess sein, da das eigentliche (laterale) Wachstum besser sein sollte und zumindest nicht durch thermisches Ätzen begrenzt wird. Zu überprüfen wären die Annahmen durch Proben, deren Nitridation bei geringen Temperaturen durchgeführt wird und deren Schichtwachstum bei hohen Temperaturen stattfindet.

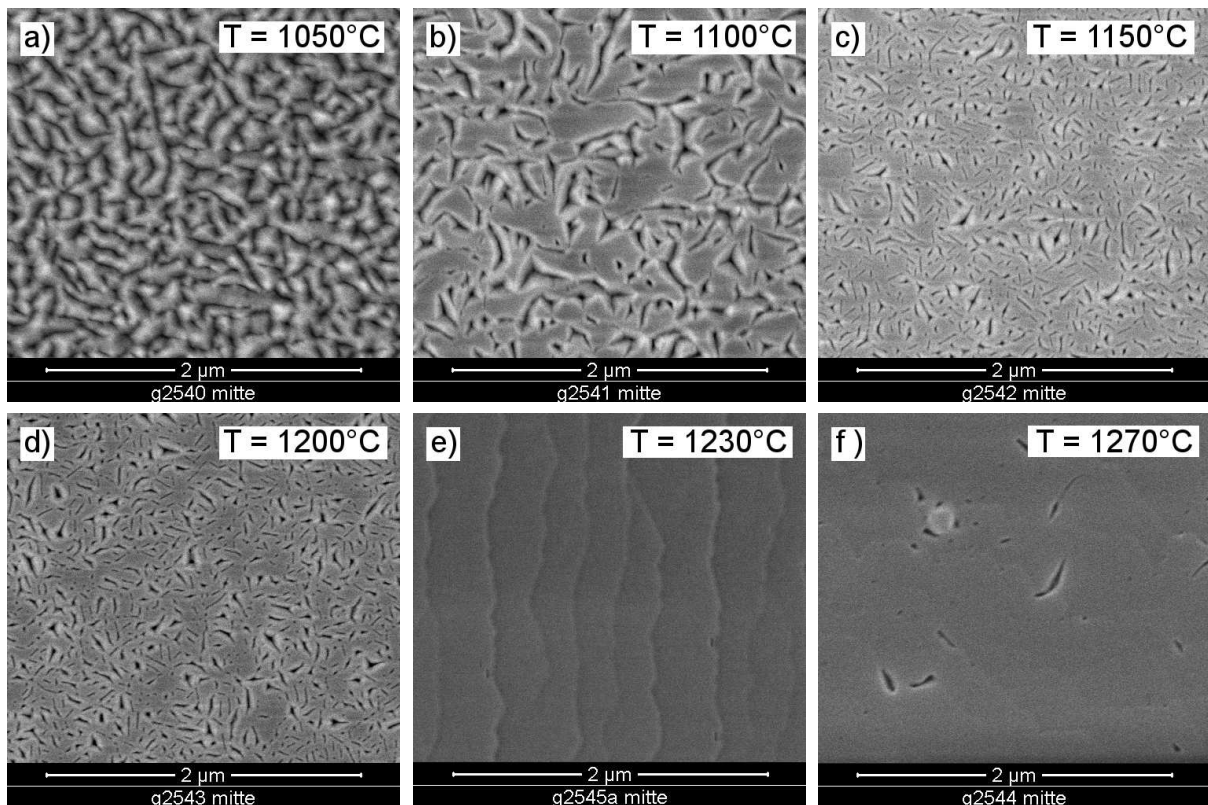


Abb. 5.17: REM-Aufnahmen von Proben, bei verschiedenen Temperaturen hergestellt: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C, e) 1230 °C, f) 1270 °C.

In Abbildung 5.19 Graph SDD vs. Wachstumstemperaturfigure.caption.142 sind die mittels XRD bestimmten Versetzungsdichten über die Temperatur aufgetragen. Die Stufenversetzungsdichte schwankt recht stark, zeigt aber keinen Trend. Die Schraubenversetzungsdichte zeigt ein Minimum bei 1150 °C und steigt dann mit zunehmender Wachstumstemperatur leicht an, was auf eine stärkere Koaleszenz zurückzuführen ist.

Bezüglich der Wachstumsrate ist festzustellen, dass diese zwar im Bereich von 5 % schwankt, sich jedoch nicht eindeutig mit der Temperatur korreliert ändert. Dies spricht dafür, dass ab einer Temperatur von 1050 °C die Ausgangsstoffe vollständig bzw. in einem konstanten Maße dissoziieren und das Wachstum im diffusionsbegrenzten Regime stattfindet. In der Literatur wird dagegen zum einen durch Fujimoto et al. [116] von einer Steigerung der Wachstumsrate unter H_2 Atmosphäre zwischen 1200 °C und 1500 °C berichtet. Dagegen wird durch Miyagawa et al. [117, 118] von einer sinkenden Wachstumsrate zwischen 1250 °C und 1500 °C unter N_2 Atmosphäre berichtet, wobei der Effekt durch H_2 in der Atmosphäre noch verstärkt wird. Es ist daher anzunehmen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Wachstumsrate auch von der Reaktorform und der Atmosphäre abhängt.

In einer anderen Serie wurde bei ähnlichen Bedingungen, jedoch einem geringeren H_2 -Fluss von 14 slm, die Temperatur in geringeren Schritten variiert. REM-Aufnahmen dieser Proben sind in Abbildung 5.18 REM-Aufnahmen Variation Wachstumstemperaturfigure.caption.141

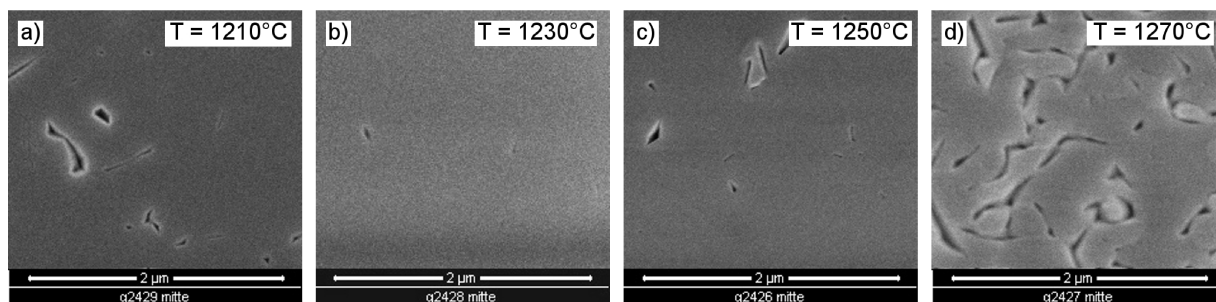


Abb. 5.18: REM-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen hergestellter Proben: a) 1210 °C, b) 1230 °C, c) 1250 °C, d) 1270 °C.

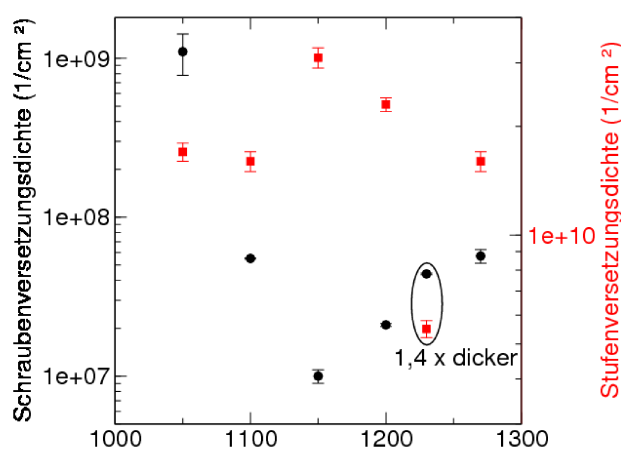


Abb. 5.19: Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Versetzungsichte.

zu sehen. Deutlich ist wieder eine Zunahme der Anzahl und Größe der Löcher ab 1250 °C zu erkennen. Da also schon eine geringe Temperaturänderung einen Einfluss auf die Morphologie hat, muss der Zustand des Reaktors beachtet werden.

Im Zuge verschiedener Wachstumsversuche ändern sich in der Regel der Grad der Verschmutzung und die Farbe der Reaktorwände. Eine andere Farbe bzw. Grauschattierung des Suszeptors hat vermutlich einen Einfluss auf die Emissionscharakteristik, was bei gleicher Heizleistung zu einem Unterschied der Substrattemperatur führt.

Entsprechendes wurde beobachtet, als die Morphologie von Proben, die nach demselben Rezept aber zu deutlich unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt wurden, deutliche Unterschiede zeigten. Dabei konnte die Verschlechterung mit einer helleren Färbung des Reaktors korreliert werden. Die Temperatur des Substrats war vermutlich höher, da die Absorption der Wärme durch die helle Färbung verringert ist. Durch eine Verringerung der Wachstumstemperatur ließ sich daher auch wieder die vormalige Morphologie erreichen.

Ein ähnlicher Effekt trat ebenfalls auf, als auf Grund von Kalkablagerungen die Kühlung des Reaktorgehäuses eingeschränkt war. Eine systematische Analyse fand in diesem Fall zwar nicht statt, aber Details hierzu sind im Anhang A.4.1 Reinigung des MOVPE-Kühlwassersystems

zu finden.

5.2.5 Weitere Wachstumsansätze

Neben den bisher diskutierten Wachstumsserien wurden auch einige Proben hergestellt, bei denen weitere Ansätze zur Verbesserung der Schichtqualität getestet wurden. Diese bilden jedoch keine Serien und werden deshalb im folgenden Abschnitt vorgestellt und analysiert.

Zwischenschichten

Bei der Herstellung von GaN-Templates wird oftmals eine SiN-Zwischenschicht abgeschieden, um die aktuelle GaN-Oberfläche zu maskieren (erstmalig Tanaka et al. [124] gezeigt). Dies bewirkt eine Reduktion der Stufenversetzungsdichte, da zum einen das Wachstum kleinerer Kristallite unterdrückt wird und zum anderen Faden-Versetzungen seitlich abgebogen werden und sich dann gegenseitig auslöschen können. Ein entsprechender Ansatz wurde daher auch für die Herstellung von AlN-Templates getestet. Nach der Abscheidung von ca. 550 nm AlN wurde mit den Parametern aus der GaN-Template Herstellung (5000 sccm NH_3 und 10 sccm SiH_4) jedoch bei 1250 °C eine dünne SiN Schicht abgeschieden und diese anschließend mit ca. 650 nm AlN überwachsen. Um zu testen, ob eventuell auch schon der erhöhte NH_3 -Fluss oder die Wachstumspause einen Einfluss auf das Wachstum hat, wurden ebenfalls Proben hergestellt, bei denen das Wachstum unterbrochen wurde bzw. über 480 s stark nitridiert wurde.

Bezüglich der Morphologie ist im REM kein Unterschied zwischen den Proben zu sehen. Alle Proben haben eine vollständig geschlossene Oberfläche und eine Dichte an Löcher kleiner $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Aus den Röntgenuntersuchungen ist hingegen zu erkennen, dass die Versetzungsdichten für die Probe mit Zwischennitridation und SiN-Schicht etwas höher sind. Dies gilt jedoch nur für vier Proben, die direkt hintereinander hergestellt wurden. Einzelproben, die im Vorfeld nach gleichem Rezept hergestellt wurden, zeigen teilweise einen entgegengesetzten Trend. Zu erklären ist dies eventuell durch die bereits erwähnten Änderungen der Reaktorkonditionen, die einen Einfluss auf das Wachstum haben. Weiterhin könnte es auch daran liegen, dass die Substrate durch minimale Verschmutzungen etwas andere Eigenschaften hatten.

Substrat mit Fehlschnitt

Ein deutlicher Einfluss des Substrats auf die Oberflächenmorphologie ist in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.21REM-Aufnahmen Variation des Substratsfigure.caption.146 zu erkennen. Beide Proben wurden nach gleichem Rezept und nach gleicher Vorbehandlung in einem Wachstumslauf hergestellt. Allerdings stammen die Substrate aus verschiedenen Chargen (A und B) von *c*-orientierten Saphir Wafern. Wie die Probe in Abbildung 5.21REM-Aufnahmen Variation des Substratsfigure.caption.146b zeigen alle glatten AlN-Schichten, die auf Wafern der Charge B hergestellt wurden, Stufen im REM und im AFM.

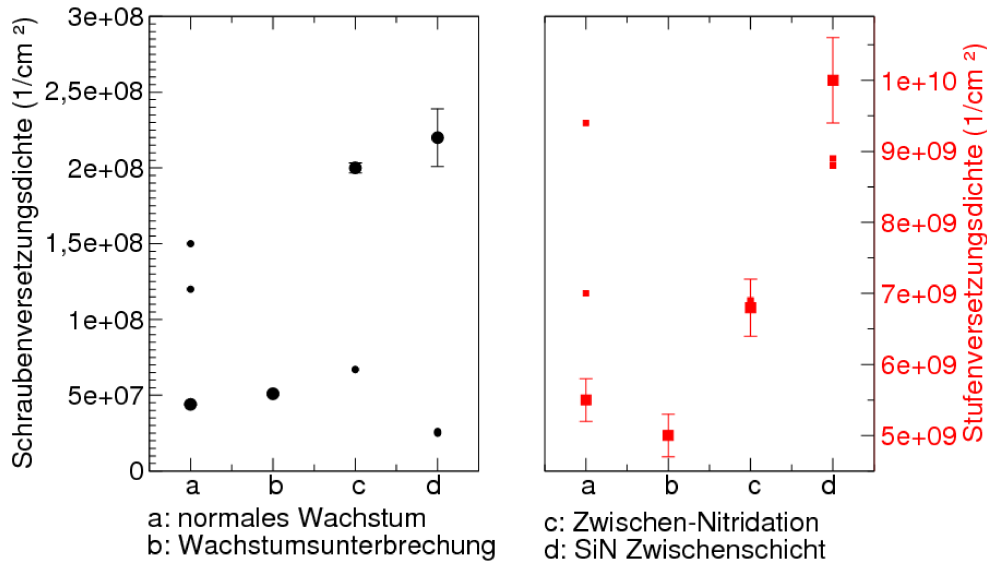


Abb. 5.20: Einfluss des Wachstumsansatzes auf die Versetzungsdichte. Große Symbole Proben aus einer Serie, kleine Symbole einzeln hergestellte Proben.)

Im Gegensatz dazu zeigen die reinen Saphir Substrate sowohl im REM als auch im AFM keine Strukturen. Eine Analyse von AFM-Aufnahmen der AlN-Schichten zeigt, dass es sich nicht um atomare Stufen, sondern um Stufen von einigen Nanometern Höhe handelt, was auf eine Bündelung von atomaren Stufen schließen lässt. Die Vermessung ergibt eine Höhe von (6 ± 2) nm und eine Breite von (420 ± 120) nm. Bezogen auf die Plateaus der Stufen ergibt das einen Winkel von $(0,8 \pm 0,5)^\circ$.

Von Nagamatsu et al. [106] wurde ebenfalls beobachtet, dass es beim Wachstum von AlN auf Saphir ab einem Fehlschnitt von $0,5^\circ$ zu einer Bündelung von atomaren Stufen kommt. Weiterhin zeigten die Schichten bei $0,5^\circ$ Fehlschnitt, insbesondere bei asymmetrischen Röntgenreflexen, geringere Halbwertsbreiten. Ein entsprechender Effekt ist auch bei den hier analysierten Proben zu sehen. Während die Probe auf Charge A eine Stufenversetzungsdichte von $(1,1 \pm 0,07) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ hat, zeigt die Probe auf Charge B eine Dichte von $(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Eine Analyse des Fehlschnitts der Saphir Substrate ergab weiter, dass ältere Proben je nach Wafer einen Fehlschnitt von $0-0,3^\circ$ und die Proben aus der Charge B einen Fehlschnitt von $0,4-1,2^\circ$ haben. Der variierende Fehlschnitt stellt somit auch eine mögliche Erklärung für die teilweise deutlich schwankenden Röntgen-Halbwertsbreiten vermeintlich identischer Proben dar. An dieser Stelle ist weiterhin anzumerken, dass der Fehlschnitt keinen offensichtlichen Einfluss auf das Wachstum von GaN Templates hat, die im gleichen Zeitraum hergestellt wurden. Umgekehrt zeigt dies wiederum die Sensibilität des AlN Wachstums auf die Startbedingungen.

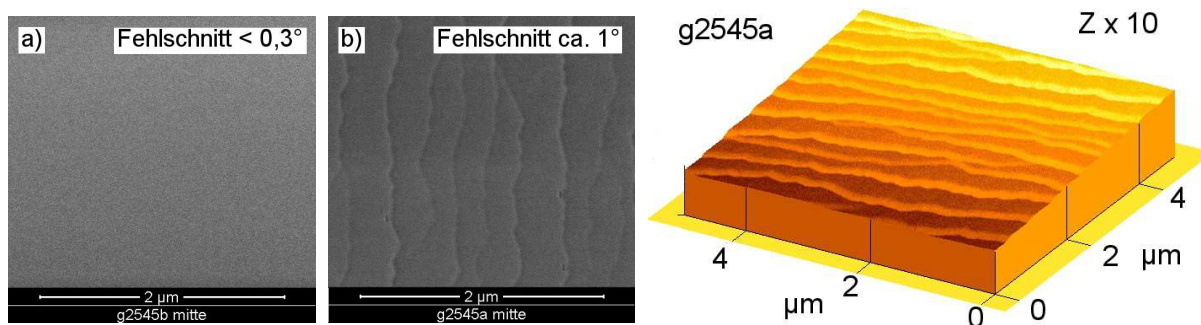


Abb. 5.21: REM-Aufnahmen von Proben nach gleichem Rezept aber auf Substraten aus verschiedenen Chargen hergestellt. a) Charge A (alt), b) Charge B (neuer). c) AFM-Aufnahme der in Abbildung b dargestellten Probe (zehnfach überhöht). Dimension der Stufen: Breite \times Höhe = $(420 \pm 120) \times (6 \pm 2)$ nm.

5.2.6 Lokale Einflüsse - Wachstum auf 2"-Substraten

Wie bereits im Abschnitt 2.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxiesubsection.2.1.2 angesprochen, ist auf Grund der Dreizonenheizung nicht unbedingt davon auszugehen, dass die Temperatur über den gesamten Suszeptor homogen ist. Dies führt insbesondere beim Wachstum auf ganzen 2" Wafern zu Inhomogenitäten in Schichtdicke und Qualität. Weiterhin kommt es an den Kanten der Substrate bzw. der Substrattaschen zu Verwirbelungen, die zu Inhomogenitäten am Probenrand führen. Es wurden daher in der Regel die XRD-Messungen aus der Mitte der Proben ausgewertet, da dort die beste Qualität zu erwarten ist. Andererseits wurde die Dicke der Schichten an mehreren Punkten vermessen, um Aussagen über die Homogenität treffen zu können. Beim Wachstum auf 1/6 2" Proben variierte die Dicke meistens weniger als 5%, was einer guten Homogenität entspricht.

REM-Aufnahmen wurden meistens in der Nähe des äußeren, runden Randes, in der Mitte und an der Spitze gemacht, die weiter innen auf dem Suszeptor liegt. In der Regel zeigten sich vergleichbare Morphologien, lediglich die Dichte von Löchern änderte sich meistens über die Probe, was durch gewisse Unterschiede der Temperatur Verwirbelungen zu erklären ist. Bei manchen Proben zeigten sich jedoch gravierende Unterschiede über die Probe, die nicht allein durch einen Temperaturgradienten zu erklären sind.

Besonders deutlich ist der Effekt beim Wachstum auf ganzen 2" Wafern. In Abbildung 5.22 REM-Aufnahmen Wachstum auf 2" figure.caption.147a - c sind REM-Aufnahmen einer Probe zu sehen, die bei nominell 1230 °C hergestellt wurde. Die Aufnahmen stammen von der Mitte des Wafers, vom Rand und einem Bereich dazwischen, jeweils mit ca. 10 mm Abstand. In der Mitte ist die Schicht weitestgehend geschlossen, hat aber eine hohe Dichte von länglichen bis dreieckigen Löchern und Gräben. Im Zwischenbereich ist die Dichte der Löcher etwas geringer und die Form ist weniger länglich. Im Randbereich ist die Oberfläche hingegen vollständig geschlossen und es sind fast keine Löcher zu sehen. Diese gute Kristallqualität im Randbereich ist für den ganzen Umfang des Wafers zu beobachten, wobei es im Zwischenbereich Unterschiede gibt, je nachdem ob sich dieser eher in der Mitte oder am

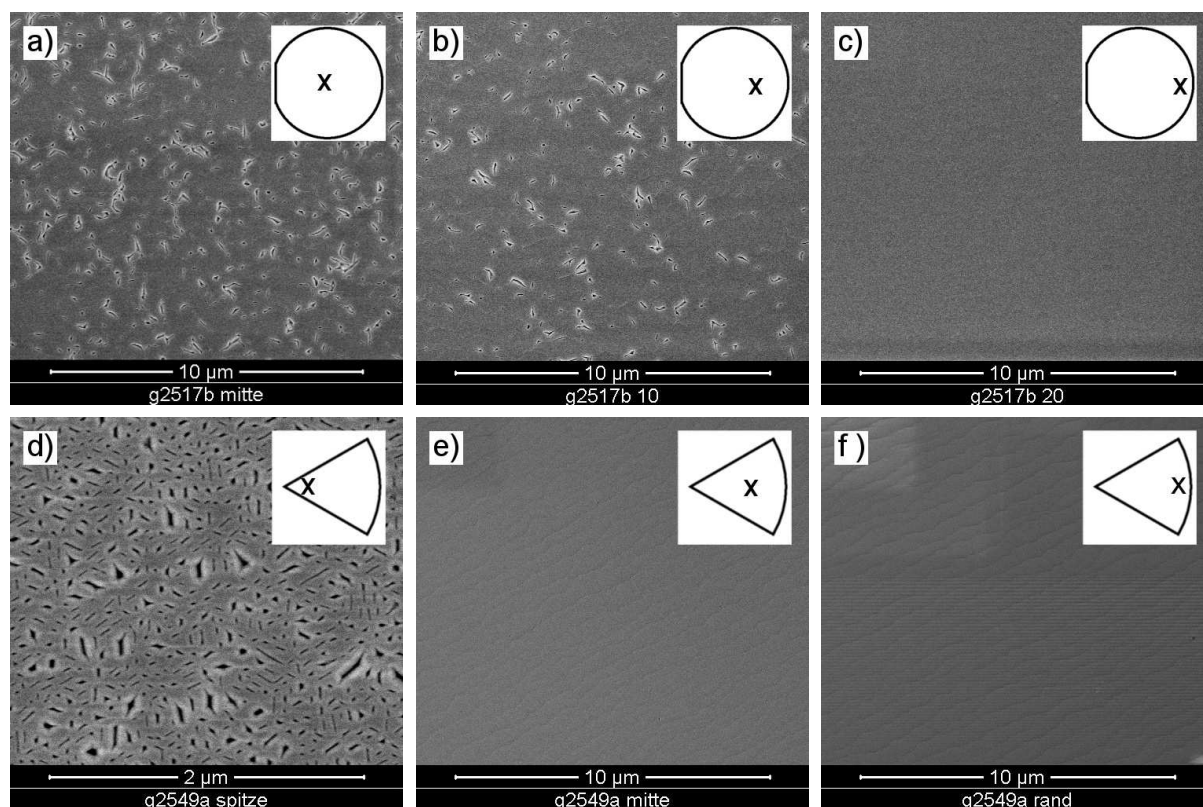


Abb. 5.22: REM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen einer 2" Probe.

a) Mitte des Wafers, b) Zwischenbereich, c) Rand des Wafers.

Lokale REM-Aufnahmen einer 1/6 2" Probe in 2" Tasche gewachsen.

d) Spitze der Probe (Mitte der 2" Tasche), e) Zwischenbereich, f) Rand der Probe.

Rand des Suszeptors befunden hat. Eine im selben Wachstumslauf hergestellte Probe auf 1/6 2" Wafer ist hingegen vollständig von guter Qualität, weswegen ein fehlerhaftes Wachstum auszuschließen ist. Vergleicht man die Morphologien mit den in Abbildung 5.18 REM-Aufnahmen Variation Wachstumstemperaturfigure.caption.141 dargestellten Einflüssen der Temperatur, so ist festzustellen, dass der mittlere Bereich vermutlich bei anderen Temperaturen abgeschieden wurde. Unklar ist jedoch, ob die Temperatur erhöht oder niedriger war, da beide Änderungen zur vermehrten Bildung von Löchern führen. Eine Vermessung der Krümmung bei Raumtemperatur mittels XRD ergab eine konvexe Krümmung mit einem Radius von (220 ± 2) m parallel zum Flat des Wafers und von (204 ± 1) m senkrecht dazu, was der radialen Ausrichtung auf dem Suszeptor entspricht. Auf Grund der Geometrie der Heizzonen ist in dieser Richtung mit einem größeren Temperaturgradienten zu rechnen, was die stärkere Krümmung erklären kann.

Eine Wölbung des Wafers führt natürlich dazu, dass die Mitte des Wafers nicht auf dem Suszeptor aufliegt, so dass die Substrattemperatur geringer ist, was wiederum zur vermehrten Bildung von Löchern führt.

Um diesen Effekt zu umgehen, wurde in einem weiteren Versuch AlN nach gleichem Rezept

auf $6 \times 1/6 \times 2''$ Substraten in einer $2''$ Substrattasche abgeschieden. Da die Aufbiegung von Sechstelstücken geringer ist, sollte das Wachstum daher homogen sein.

REM-Aufnahmen einer entsprechenden $1/6$ tel Probe sind in den Abbildungen 5.22 REM-Aufnahmen Wachstum auf $2''$ figure.caption.147d-f zu sehen. Alle sechs Probenstücke besitzen dabei nahezu identische Morphologien mit vollständig geschlossen Oberflächen im Außenbereich und vielen Löchern an der Spitze. Eine im selben Wachstumslauf hergestellte Einzelprobe ist hingegen wieder überall von guter Qualität. Auffällig ist, dass nur die Spitzen, die der Mitte des $2''$ Wafers entsprechen, eine schlechte Qualität aufweisen. Da ein Temperaturunterschied auf Grund einer Aufbiegung auszuschließen ist und auch die Morphologie anders als bei der $2''$ -Probe ist, muss eine andere Erklärung gefunden werden. Möglich wären Verwirbelungen, die sich an den Bruchkanten bilden und das Wachstum beeinflussen. Zu überprüfen wäre diese Annahme durch die Verwendung von viertel Stücken oder halben Wafern, da so die Anzahl der Bruchkanten reduziert wird und trotzdem ein Aufbiegen verhindert wird.

5.2.7 Analyse der Verspannung

Auf Grund der unterschiedlichen lateralen Gitterkonstanten von AlN ($3,11 \text{ \AA}$) und Saphir ($4,76/\sqrt{3}=2,75 \text{ \AA}$) ist davon auszugehen, dass die Schichten mit einer gewissen kompressiven Verspannung abgeschieden werden (siehe Abschnitt 1.3 Gitterfehlersection.1.3). Dies kann zu einer Krümmung des Wafers führen, die ebenfalls von der Dicke der abgeschiedenen Schicht abhängt. Als weitere Quelle für eine Verspannung ist oft auch ein Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht zu berücksichtigen. Im hier vorliegenden Fall ist dieser jedoch zu vernachlässigen, da die Ausdehnungskoeffizienten sehr ähnlich sind; ($\alpha_a(\text{Saphir}) = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K [125]}$, $\alpha_a(\text{AlN}) = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K [126]}$).

Für die Verwendung von AlN-Schichten als Pseudosubstrat ist es in der Regel von Interesse, ob die Schicht voll relaxiert ist oder eine Verspannung vorliegt, die durch eine Vermessung der Gitterkonstanten bestimmt werden kann.

Wie gerade beschrieben, steht eine AlN-Schicht auf *c*-Saphir normalerweise unter einer kompressiven Verspannung. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es jedoch zu einer Koaleszenz von Kristalliten, die zu einer tensilen Spannung führt. Es ist daher von Interesse, ab welcher Dicke vollständig geschlossene Oberflächen vorliegen und zumindest auf Grund von Koaleszenz keine weitere Änderung der Verspannung zu erwarten ist. In Abbildung 5.23 REM-Aufnahmen Variation Schichtdickefigure.caption.148 sind Aufnahmen von AlN-Schicht unterschiedlicher Dicke zu sehen, die bei 1250°C , einem V/III-Verhältnis von 145 und einem H_2 -Fluss von 10 slm hergestellt wurden. Bei ca. 500 nm Dicke ist die Oberfläche geschlossen aber durchzogen von länglichen Löchern bzw. Gräben. Mit zunehmender Schichtdicke schließen sich die Gräben, bis dann ab ca. 800 nm in Abbildung 5.23 REM-Aufnahmen Variation Schichtdickefigure.caption.148c nur noch einzelne Löcher zu sehen sind. Bei ca. 900 nm Schichtdicke sind die Löcher dann vollständig verschwunden.

Die Analyse von Röntgenmessungen in Abbildung 5.24 Einfluss der Schichtdicke auf die Versetzungsdichtefigure.caption.149 zeigt, dass die Stufenversetzungsdichte bis zu einer

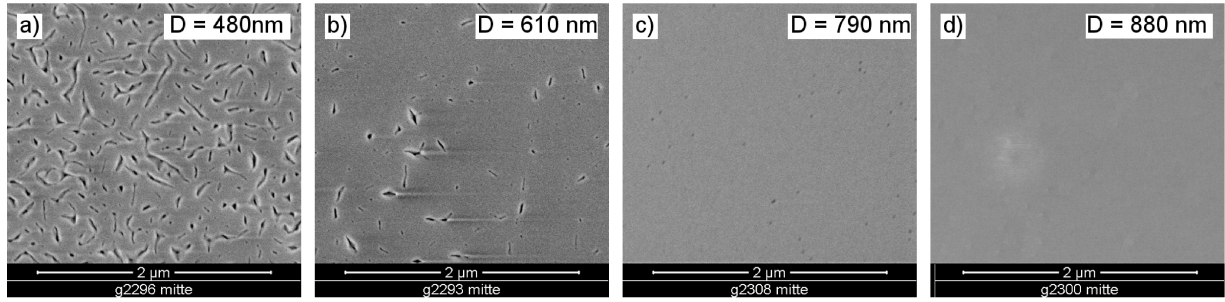


Abb. 5.23: REM-Aufnahmen von Proben verschiedener Dicke a) 480 nm, b) 610 nm, c) 790 nm, d) 880 nm.

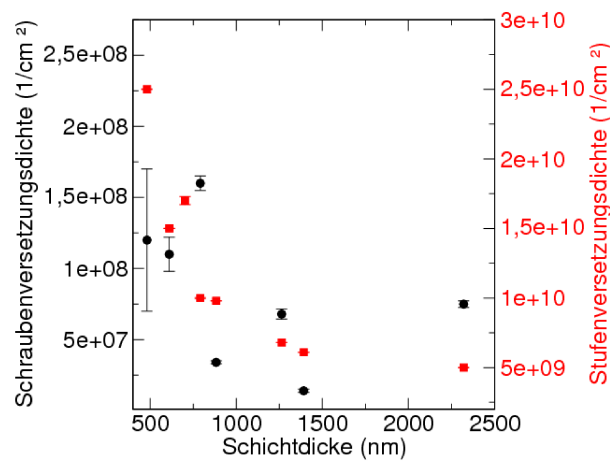


Abb. 5.24: Einfluss der Schichtdicke auf die Versetzungsdichte.

Dicke von 1 µm deutlich zurück geht und dann eher konstant bleibt, was vermutlich auf ein gegenseitiges Auslöschen von Versetzungen während der Koaleszenz zurückzuführen ist. Für die Schraubenversetzungsdichte ist ebenfalls ein leichter Rückgang zu beobachten, der jedoch von einer starken Streuung der Messwerte überlagert wird. Der Rückgang ist verwunderlich, da es bei Koaleszenz eigentlich zur Ausbildung von zusätzlichen Schraubenversetzungen kommen sollte, wie es auch bei den gepulst hergestellten Proben im Abschnitt 4.2.8 beobachtet wurde. Zu beachten ist jedoch, dass sich die Dichte bei den gepulsten Proben von ca. $(0,5 \text{ auf } 4,5) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ erhöhte und bei den kontinuierlich hergestellten Proben lediglich eine Variation zwischen $(0,3 \text{ und } 1,2) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ zu beobachten ist. Auf gleicher Skala betrachtet, wäre die SDD somit eher als konstant anzusehen. Eventuell liegen auch noch andere Effekte vor, die das Sinken der SDD erklären. So zeigen einige Proben unterschiedliche HWB der ω -Scans, je nachdem ob 2θ auf das linke oder rechte Maximum des $2\theta/\omega$ -Scans eingestellt ist.

Ein weiterer Einfluss der Schichtdicke ist in Abbildung 5.25 Braggposition vs. Schichtdicke zu sehen. Dort sind $2\theta/\omega$ -Scans für verschiedene Dicken aufgetragen, wobei die Intensität

angepasst wurde, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Es ist zu erkennen, dass die Position des Maximums mit steigender Dicke zu größeren Werten wandert und für 1390 nm an der Position liegt, die für unverspanntes AlN erwartet wird (durch senkrechte Linie markiert). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Proben ab 880 nm Dicke eine Doppelspitze bzw. eine Schulter auf der linken Seite aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass das AlN zu Beginn des Wachstums kompressiv verspannt und ab einer gewissen Dicke zunehmend relaxiert aufwächst, was zur Ausbildung der zweiten Spitze führt. Es ist dabei auffällig, dass dies mit dem vollständigen Schließen der Oberfläche einhergeht.

Eine Verschiebung der Braggposition wurde ebenfalls im Abschnitt 5.2.2 V/III-Verhältnissubsection.5.2.2 für eine Variation des V/III-Verhältnisses beobachtet. Da die Schichtdicke dieser Proben nicht einheitlich ist, muss untersucht werden, ob die Verspannung tatsächlich durch das V/III-Verhältnis verursacht wird oder auf die Dickenvariation zurückzuführen ist. In Abbildung 5.26 Graph Braggposition vs. Schichtdickefigure.caption.150 sind die 2θ -Winkel des Maximums über die Schichtdicke aufgetragen. Für die Probenserie, die bei einem V/III=145 hergestellt wurde (grüne Quadrate), ändert sich die Position bis zu einer Dicke von ca. 1300 nm und bleibt dann konstant bei dem Wert, der für eine unverspannte AlN-Schicht zu erwarten ist.

Anders verhält es sich bei den Proben zur Variation des V/III-Verhältnisses. Diese wurden in zwei Serien hergestellt und haben im ersten Fall unterschiedliche Dicken und im zweiten Fall eine konstante Dicke von ca. 1,3 μm . Die Proben unterschiedlicher Dicke (schwarze Punkte) zeigen zwar eine Änderung der 2θ -Position mit der Dicke, die jedoch nicht eindeutig ist. Demgegenüber zeigen die Proben konstanter Dicke (rote Punkte) eine Verschiebung der Position, die nicht durch eine Schichtdickenvariation zu erklären ist. Die im Abschnitt 5.2.2 V/III-Verhältnissubsection.5.2.2 beschriebene Variation der Braggposition ist somit zwar teilweise durch die unterschiedliche Schichtdicke zu erklären, aber hauptsächlich durch das V/III-Verhältnis bedingt. Das V/III-Verhältnis stellt folglich einen Parameter dar, der zur Kontrolle der Verspannung dienen kann. Zu überprüfen wäre allerdings noch, ob der Unterschied der Verspannung auf einer erhöhten lateralen Mobilität und damit einer schnelleren Koaleszenz oder anderen Effekten beruht. Ein Ansatz hierfür wäre das Wachstum bei einem sehr geringen V/III-Verhältnis auf einer vollständig koaleszierten Schicht, die bei einem höheren Verhältnis hergestellt wurde. Falls die tensile Verspannung unabhängig von der Koaleszenz ist, sollte sich eine weitere Spitze im $2\theta/\omega$ -Scan zeigen, die bei größeren Werten liegt.

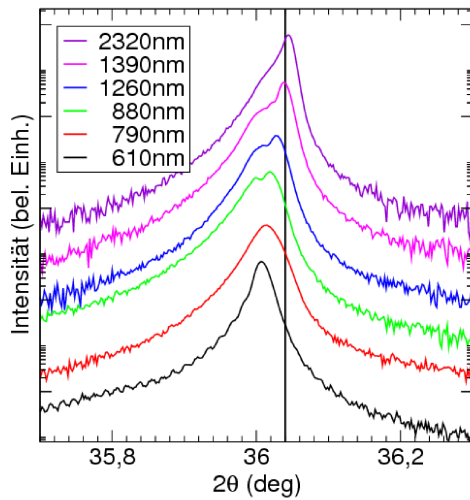


Abb. 5.25: Einfluss der Schichtdicke auf die Braggposition des AlN (0002) Reflexes. Intensität zur besseren Übersicht angepasst.

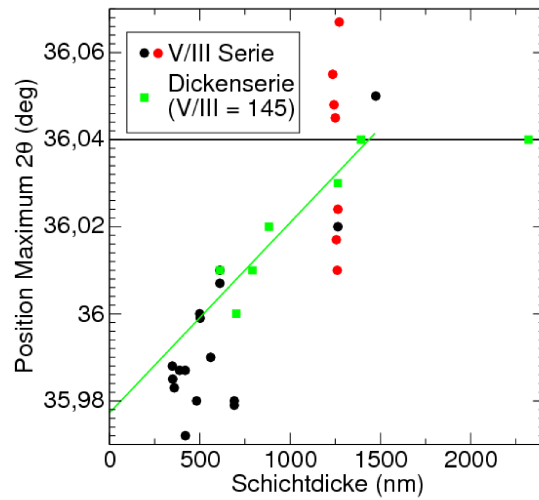


Abb. 5.26: Einfluss der Schichtdicke auf die Position des absoluten Maximums des 0002 Reflexes. Probenreihe zur Variation der Schichtdicke bei konstantem V/III-Verhältnis als grüne Quadrate dargestellt. Messwerte aus Probenreihe zur Variation des V/III-Verhältnisses als Punkte dargestellt. Farblich separiert Serien mit konstanter Dicke (rot) und variierender Dicke (schwarz).

Von Hu et al. [120] wird berichtet, dass ein gewisser Anteil N_2 in der Atmosphäre ebenfalls zu einer tensilen Verspannung führt. Bei den in Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Proben wurde zwar auch eine leichte Änderung des Verspannungszustandes festgestellt, der jedoch nur sehr gering war und keinen Trend zeigt. Im hier verwendeten Prozess stellt die Zugabe von N_2 in die Atmosphäre keinen Parameter zur Kontrolle der Verspannung dar, zumal sich die Morphologie der Proben mit dem N_2 -Anteil verschlechterte.

5.2.8 Vergleich mit anderen Gruppen

Um die Qualität der hier präsentierten Proben einzuordnen, sind in der Tabelle 5.2 Halbwertsbreiten von Rocking-Kurven (r), Phi-Scans (Φ) und resultierende Versetzungsdichten ausgewählter Proben mit guter Qualität.

Unterer Teil: Werte aus Veröffentlichungen anderer Gruppen. Teilweise Messwerte anderer Reflexe und Wertebereiche durch Variation von Wachstumsparametern. table.caption.151 einige Messwerte und resultierende Größen für charakteristische Proben dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Versetzungsdichten in der Regel um eine Größenordnung höher sind,

als es für GaN-Pseudosubstrate üblich ist. Dies ist auf die diskutierten Unterschiede bzw. Schwierigkeiten im Wachstum, wie eine geringe laterale Mobilität, zurückzuführen. Die hier präsentierten Proben sollen daher mit den besten Ergebnissen verglichen werden, die aus den am Anfang des Kapitels genannten Veröffentlichungen gesammelt wurden. Diese sind ebenfalls in der Tabelle 5.2 Halbwertsbreiten von Rocking-Kurven (ω), Phi-Scans (Φ) und resultierende Versetzungsdichten ausgewählter Proben mit guter Qualität.

Unterer Teil: Werte aus Veröffentlichungen anderer Gruppen. Teilweise Messwerte anderer Reflexe und Wertebereiche durch Variation von Wachstumsparametern. table.caption.151 aufgetragen, wobei allerdings das Problem besteht, dass meistens nicht alle notwendigen Informationen angegeben wurden.

Ein Vergleich der Messwerte zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben durchaus mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen vergleichbar sind oder diese noch übertreffen. Dies gilt sowohl für die HWB der Röntgenmessungen als auch für die daraus resultierenden Versetzungsdichten. Um eine endgültige Aussage über die Qualität machen zu können, wäre es allerdings gut, die exakten Versetzungsdichten für weitere Proben mittels TEM zu bestimmen. Die im TEM untersuchte Probe g2545a liefert außerdem nur bedingt verlässliche Ergebnisse, da die untersuchte Lamelle mit 300 nm deutlich zu dick war. Insbesondere die Stufenversetzungsdichte ist daher vermutlich deutlich unterschätzt. Eine ebenfalls offene Frage betrifft die Homogenität der Schichten über einen ganzen 2" Wafer. Dies wurde hier nicht optimiert, so dass, wie im Abschnitt 5.2.6 Lokale Einflüsse - Wachstum auf 2"-Substratensubsection.5.2.6 beschrieben, die Schichtqualität in der Mitte des Wafers deutlich schlechter ist. In den Veröffentlichungen wird nichts dergleichen erwähnt, so dass davon auszugehen ist, dass dieses Problem durch weitere Optimierung des Wachstums zu lösen ist. Dazu wäre es jedoch gut, die Krümmung des Wafers während des Wachstums zu vermessen.

Bezüglich der Wachstumsparameter wurden weitestgehend die Ergebnisse aus den Veröffentlichungen bestätigt. So liefert eine Temperatur von 1230 °C und ein niedriges V/III-Verhältnis von 100 - 150 und ein Reaktordruck kleiner 50 Torr die besten Ergebnisse. Weiterhin zeigte sich, dass ein gewisser Fehlschnitt einen positiven Effekt hat. Unterschiede sind bezüglich der Nukleation und des Trärgases festzustellen. Zum Beispiel verwenden Imura et al. einen TMAI-Vorfluss, der hier eher nachteilig war. Auch konnte der von Hu et al. beobachtete Einfluss von N₂ auf die Verspannung der Schicht nicht reproduziert werden.

Probe/ Quelle	d (μm)	FWHM (arc sec)			SDD (cm^{-2})	EDD (cm^{-2})	Kommentar var. Parameter
g2545b	1,3	288	777	1350	$1,7 \cdot 10^8^*$	$1,1 \cdot 10^{10^*}$	Fehlschnitt 0.2°
g2545a	1,3	192	828	993	$4,4 \cdot 10^7^*$	$8,1 \cdot 10^9^*$	Fehlschnitt 1°
					$1,7 \cdot 10^9^\dagger$	$5 \cdot 10^9^\dagger$	Lamelle d=300 nm
g2613	1,1	66	631	972	$1,8 \cdot 10^7^*$	$5,3 \cdot 10^9^*$	Fehlschnitt 1°
[122]	1,5	100 -500	2000 750	-			Dauer Nitridation
[127]	0,9				$1 \cdot 10^8^\dagger$	$2 \cdot 10^{10^\dagger}$	
[105]	2	300	800 ¹		$5 \cdot 10^8^\dagger$	$1,8 \cdot 10^9^\dagger$	¹ 20 $\bar{2}$ 4-Reflex
[106]	4,5	400 -200	1000 600 ²	-			Fehlorientierung
							² aysm. Reflex
[112]	1	76		1700	$0,02\text{-}1 \cdot 10^9^*$ $0,8\text{-}5 \cdot 10^9^\dagger$	$2 \cdot 10^{10^*}$	Si-Dotierung

* Bestimmung mittels HRXRD, \dagger Bestimmung mittels TEM.

Tab. 5.2: Halbwertsbreiten von Rocking-Kurven (r), Phi-Scans (Φ) und resultierende Versetzungsdichten ausgewählter Proben mit guter Qualität.

Unterer Teil: Werte aus Veröffentlichungen anderer Gruppen. Teilweise Messwerte anderer Reflexe und Wertebereiche durch Variation von Wachstumsparametern.

5.3 Zusammenfassung

Die Herstellung von Aluminiumnitrid wird generell durch die geringe Mobilität von Aluminium auf der AlN-Oberfläche behindert. Der Umbau der MOVPE-Anlage für Temperaturen bis 1300 °C stellt damit einen zentralen Vorteil für die Herstellung von AlN-Pseudosubstraten dar. Ein weiterer Faktor ist die Verringerung von Vorreaktionen und sukzessiver Partikelbildung in der Gasphase, die in Verbindung mit NH₃, für TMAI deutlich höher ist als für TMGa.

Im Bereich des klassischen kontinuierlichen Wachstums wurde daher der Einfluss der Wachstumstemperatur, der Wachstumsatmosphäre und des Angebots der Reagenzien untersucht. Weiterhin wurden verschiedene Ansätze des Wachstumsstart untersucht, wobei Erkenntnisse aus dem gepulsten Wachstum berücksichtigt wurden.

Wie auch dort, wurden die besten Schichten nach kurzer Nitridation von 10 s erzielt, wohingegen längere Zeiten und andere Konzepte zu deutlich schlechteren Morphologien führten. Die Variation der Wachstumstemperatur zeigte, dass erst ab Temperaturen > 1200 °C glatte, geschlossene Oberflächen zu erhalten sind, was die grundlegende Theorie zum Wachstum von AlN bestätigt und den Umbau der Anlage rechtfertigt. Weiterhin wurde beobachtet, dass zu hohe Temperaturen (≥ 1270 °C) wieder zu schlechteren Schichten führen, so dass meist bei 1230-1250 °C gearbeitet wurde.

Mit der Senkung des V/III-Verhältnisses von 2000 auf 33 wurde neben einer Verbesserung der Schichtqualität auch ein deutlicher Anstieg der Wachstumsrate beobachtet. Der Anstieg kann als Steigerung der Wachstumseffektivität betrachtet werden, was wiederum die verringerte Bildung von Partikeln anzeigt. Bei geringem V/III-Verhältnis sind Vorreaktionen unterdrückt, da die Wahrscheinlichkeit für ein Aufeinandertreffen von TMAI und NH₃ in der Gasphase verringert ist. Ab einem $V/III \leq 150$ ließen sich glatte, vollständig geschlossene Schichten herstellen, so dass mit einem geringen V/III-Verhältnis auch eine Erhöhung der lateralen Wachstumsrate einhergehen muss. Ebenfalls änderte sich die Verspannung der Schicht von kompressiv zu tensil, was durch eine frühere Koaleszenz von einzelnen Körnern auf Grund höherer lateraler Mobilität zu erklären ist.

Variationen der Wachstumsatmosphäre haben zwar auch einen Einfluss auf die Reaktionen in der Gasphase, werden aber eher mit einer Änderung der Diffusivität in Verbindung gebracht. Unter der Annahme eines transportbegrenzten Wachstums stellt die Diffusion der Reagenzien durch die Grenzschicht über dem Substrat den limitierenden Faktor dar. Eine Änderung des Drucks, des Gasflusses und der Zusammensetzung des Trägergases beeinflusst nun die Dicke und Viskosität der Grenzschicht. Diese Parameter können daher direkt mit dem Strom der Reagenzien zur Oberfläche in Verbindung gesetzt werden. Durch ein simples Modell ließen sich daher die Wachstumsraten, in Abhängigkeit von Diffusivität und Viskosität, simulieren und somit die zu Grunde liegenden Annahmen bestätigen.

Weitere Effekte, wie z.B. lokale Unterschiede in der Schichtqualität, konnten hingegen nur qualitativ betrachtet werden, da eine vollständige Simulation des Wachstums sehr aufwändig ist und Gegenstand einer eigenständigen Arbeit wäre.

Neben der Oberflächenmorphologie ist auch die interne Struktur der Pseudosubstrate von Interesse. Diese wird durch Versetzungsdichten charakterisiert, deren Bestimmung einen

weiteren zentralen Teil der Arbeit darstellt. Da TEM-Untersuchungen sehr aufwändig sind, wurden die Proben primär mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei kommt es generell zu einer Unterschätzung der Dichten, so dass diese Werte nur bedingt zum Vergleich mit anders bestimmten Daten taugen. Weiterhin traten oft starke Streuungen der Werte auf, was zu unklaren Beziehungen zwischen Versetzungsdichten und variiertem Parameter führt. Gründe für die Streuung sind zum einen potentielle Unterschiede der Reaktorcharakteristik und zum anderen Variationen der Qualität über die Probe, die meist nicht explizit berücksichtigt wurden.

Generell wurde aber eine Verringerung der Versetzungsdichten beobachtet, die mit der Verbesserung der Oberflächenmorphologie korreliert ist. Die besten Proben ließen sich bei 1250 °C, einem $V/III \leq 150$, geringen Drücken ≤ 60 Torr und einem erhöhten Gasfluss von 14 slm herstellen. Dabei lagen bei einer Dicke von 800 nm Schichten vor, die noch eine große Zahl von Löchern aufweisen. Ab einer Dicke 900 nm sind die Löcher dann weitestgehend verschwunden und die Rauigkeit liegt unter 4 Å. Ein weiterer Effekt der Schichtdicke ist in symmetrischen $2\theta/\omega$ -Scans zu sehen, die ab 900 nm Schichtdicke ein zweites Maximum zeigen, das zunehmend dominiert und zu größeren Winkeln wandert. Zu erklären ist dies dadurch, dass zuerst kompressiv verspanntes AlN aufwächst und nach vollständiger Koaleszenz zunehmend unverspanntes Material abgeschieden wird.

Parameter	Wert	Einheit
Temperatur	1230 - 1250	°C
V/III	<150	
TMAI-Fluss	60 - 70	µmol/min
NH ₃ -Fluss	<270	µmol/min
Druck	<50	Torr
Atmosphäre	H ₂	
Gesamtfluss	14	slm
Nitridation	10	s
(Menge NH ₃)	200	µmol

Tab. 5.3: Übersicht der optimalen Wachstumsparameter für AlN auf *c*-Saphir im MOVPE-Reaktor der Arbeitsgruppe Hommel (Aixtron (Thomas Swan) 3x2" „close coupled vertical showerhead“ mit Umbau für Hochtemperatur-Wachstum).

Kapitel 6

Zusammenfassung und Vergleich der Methoden

Auf den folgenden Seiten sollen nun die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit genannt werden und weiterhin das gepulste und das kontinuierliche Wachstum direkt miteinander und mit dem Wachstum von GaN verglichen werden. Des weiteren sollen aufgetretene Probleme und deren potentielle Lösungsansätze diskutiert werden, um einen Ausblick auf weiterführende Untersuchungen zu geben.

Ganz allgemein ist festzustellen, dass das Ziel dieser Arbeit, die Herstellung von AlN-Pseudosubstraten auf *c*-Saphir, erreicht wurde. Dies konnte sowohl bei Wachstumstemperaturen von 1050 - 1100 °C durch das gepulste Wachstum, als auch bei hohen Temperaturen ≤ 1270 °C realisiert werden. Die Qualität liegt, wie zu erwarten, deutlich unter der von GaN-Pseudosubstraten aber im Bereich der Ergebnisse, die durch andere Gruppen erzielt wurden. Die Qualität der in gepulstem Modus hergestellten Proben ist etwas geringer, was sich in höheren Versetzungsdichten und mehr Löchern in der Oberfläche äußert. Für die besten Proben liegen diese bei Werten von:

	gepulste Proben	kontinuierliche Proben
schraubenartige Versetzungen	$5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$	$2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$
stufenartige Versetzungen	$2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	$5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$
Löchern in der Oberfläche	$\leq 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$	$< 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$

Es ist zu beachten, dass die Messwerte aus HRXRD-Untersuchungen stammen und das die gepulsten Proben mit 1 μm etwas dünner sind als die in kontinuierlichem Modus hergestellten mit 1,3 μm .

Ein weiterer Unterschied liegt in der Wachstumsrate und in der für vollständige Koaleszenz nötigen Schichtdicke. Diese liegt bei den gepulsten Proben bei 500 - 600 nm gegenüber 800 - 900 nm bei kontinuierlichem Wachstum. Das gepulste Wachstum führt somit zu einer deutlich höheren lateralen Wachstumsrate, die z.B. auch bei Ansätzen des lateralen

Überwachens angewendet werden kann. Die Gesamtwachstumsrate (GR) in z-Richtung ist hingegen deutlich geringer. Für ein V/III Verhältnis von 150 liegt das Verhältnis zwischen gepulstem und kontinuierlichem Wachstum bei ca. $GR_{\text{puls}}:GR_{\text{kont}}=0,8:2,5 \mu\text{m/h}$. Normiert man die Wachstumsrate jedoch auf die Menge an Reagenzien, die während des Wachstums in den Reaktor eingebracht werden, liegt das Verhältnis bei $GR_{\text{puls}}:GR_{\text{kont}}=2,6:2,5 \mu\text{m/h}$, so dass beide Wachstumsmethoden gleich effektiv sind. Unter ökonomischen Aspekten ist der geringere Verbrauch an Reagenzien aber dennoch bei kontinuierlichem Wachstum gegeben, da während der Spülschritte des gepulsten Wachstums die Reagenzien in die Abgasleitung fließen.

Von Interesse ist auch die Entwicklung der Versetzungsdichte mit der Schichtdicke. Für die kontinuierlichen Proben ist ein deutlicher Rückgang der EDD mit der Dicke festzustellen, der durch die gegenseitige Auslöschung von Versetzungen zu erklären ist. Die SDD bleibt hingegen weitestgehend konstant. Anders verhält es sich mit der Versetzungen in gepulsten Proben. Hier ist bis zu einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ für die EDD kein Trend zu erkennen, wohingegen die SDD deutlich ansteigt, was auf die Koaleszenz der Kristallite zurückzuführen ist. Ein äquivalentes Verhalten für beide Methoden ist hingegen bezüglich Nukleation, V/III Verhältnis und Atmosphäre zu beobachten. Ansätze mit Tieftemperaturnukleationsschichten oder metallreichem Wachstumsstart führten zu rauen Proben von schlechter Qualität. Die besten Ergebnisse wurden durch eine kurze Nitridation von ca. 10 s erzielt. Verglichen mit der Herstellung von GaN wird dabei nur ca. 0,2 % der Menge an NH_3 angeboten, so dass von einem gänzlich anderen Nukleationsprozess auszugehen ist.

Ebenfalls ist das V/III-Verhältnis während des Wachstums mit ca. 150 zu 2050 für GaN deutlich geringer. Gründe dafür sind, dass sich GaN bei der Wachstumstemperatur von 1050°C thermisch zersetzen würde und durch ein Überangebot an NH_3 stabilisiert wird. Auf Grund der stärkeren Bindung ist dies bei AlN nicht der Fall, was jedoch umgekehrt dazu führt, dass sich eher AlN-Partikel in der Gasphase bilden und so die Wachstumseffizienz mindern. Durch einen geringeren Partialdruck von NH_3 verringert sich die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen von TMAI und NH_3 , was diese Vorreaktionen unterdrückt. Weiterhin führt eine Stickstoff-belegte AlN-Oberfläche zu höheren Diffusionsbarrieren für Al, so dass ein geringes V/III-Verhältnis auch für ein laterales Wachstum förderlich ist.

Inwieweit ein sehr geringes V/III-Verhältnis <150 das gepulste Wachstum beeinflusst, wurde bisher nicht untersucht, da entsprechende Massenflussregler, die dies zulassen, erst zum Ende der Wachstumsversuche eingebaut wurden. Generell wäre es von Interesse MFCs mit noch geringerer Kapazität zu verwenden, um noch geringere V/III-Verhältnisse zu realisieren und auch die Wachstumsrate zu verringern.

In diesem Zusammenhang sind auch die Versuche zur Herstellung der GaN-Nanostrukturen zu erwähnen. Verglichen mit anderen Veröffentlichungen zum Stranski-Krastanow-Wachstum, sind die hier verwendeten Wachstumsraten deutlich höher, so dass auch für diese Anwendung andere MFCs sinnvoll oder sogar erforderlich wären. Weiterhin müsste über ein anderes Konzept zur optischen Charakterisierung diskutiert werden, da eine optische Anregung mit den vorhandenen Mitteln wenig Aussicht auf Erfolg hat. Bessere Ergebnisse sind auch durch die Verwendung der kontinuierlich hergestellten AlN-Pseudosubstrate zu erwarten, weil diese homogenere Oberflächen aufweisen.

Das gepulste AlN-Wachstum betreffend wären weitere in situ Reflektometriemessungen von Interesse, um den Einfluss der Pulslänge zu untersuchen und den Wachstumsprozess besser zu verstehen. Aus den hier präsentierten Untersuchungen war lediglich zu erkennen, dass es sich nicht um ein Wachstum einzelner Monolagen handelt, sondern um ein kontinuierliches Wachstum während des TMAI-Pulses und des folgenden Spülschrittes. Dies stellt auch einen deutlichen Unterschied zu den erwähnten Veröffentlichungen anderer Gruppen dar, die in der Regel Wachstumsraten von 1-2 ML/Zyklus berichtet haben. Weiterhin wären auch Versuche sinnvoll, welche die Dicke der Grenzschicht beeinflussen, wie es für das kontinuierliche Wachstum untersucht wurde. Hier zeigte sich, dass durch einen erhöhten H_2 Grundfluss und einen verringerten Reaktordruck die Wachstumsrate erhöht wurde, was auf eine verringerte Dicke der Grenzschicht zurückzuführen ist. Ein entsprechender Einfluss konnte auch durch eine Simulation der Messwerte bestätigt werden, die auf einem sehr einfachen Modell des Wachstums beruht.

Die Analyse der AlN-Schichten erfolgte primär durch Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie, um die Kristallqualität und die Morphologie zu charakterisieren. Wünschenswert wären auf jeden Fall weitere AFM-Untersuchungen gewesen, um die Morphologie und die damit verbundene Rauigkeit durch Messwerte auszudrücken. Dies war jedoch auf Grund der technischen Voraussetzung und dem damit verbundenen hohen Aufwand zur Erstellung aussagekräftiger Bilder nicht möglich. Ebenfalls wären weitere und gegebenenfalls systematische Untersuchungen mittels TEM von Interesse, um verlässliche Daten über Versetzungsdichten zu erhalten. Da diese jedoch ebenfalls sehr aufwändig sind und keine direkte Kooperation zur Analyse von AlN besteht, muss mit den präsentierten Ergebnissen vorlieb genommen werden.

Die mittels HRXRD ermittelten Versetzungsdichten sind daher auch nur als untere Abschätzung anzusehen, die primär zum Vergleich der Proben untereinander dienen können. Bezüglich der Halbwertsbreiten liegen die hier präsentierten Proben jedoch im Bereich, der auch in anderen Veröffentlichungen angegeben wird, so dass von einer vergleichbaren Qualität ausgegangen werden kann.

Zu erwähnen ist auch das Auftreten ungewöhnlicher 0002 Rockingkurven, insbesondere bei glatten, gepulst hergestellten Proben. Die spekuläre Intensität konnte durch ein alternatives Mosaikblock Modell erklärt werden, dass lediglich von einer Verdrehung einzelner Kristallite zueinander ausgeht, aber keine Verkippung vorsieht. Zum einen ist daher beim Auftreten der spekulären Intensität eine Unterschätzung der Halbwertsbreite zu vermeiden und zum anderen musste diskutiert werden, ob aus den symmetrischen Reflexen weiterhin die Schraubenversetzungsdichte zu bestimmen ist. Zusammenfassend stellt die SDD oder eine alternative Interpretation als vertikale Uniformität eine gute Messgröße dar, da gleich mehrere Reflexe berücksichtigt werden. Die Stufenversetzungsdichte ist hingegen schwieriger zu bestimmen, da es zum einen zu lokaler Variation kommt und zum anderen der betrachtete 30 $\bar{3}$ 2 Reflex weniger gut zugänglich ist. Dies führt dazu, dass die EDD auf Grund starker Streuung in den meisten Fällen keinen eindeutigen Trend mit dem variierten Parameter zeigt.

Ebenfalls konnte aus der Auswertung reziproker Gitterkarten keine eindeutige Zuordnung

der Reflexverbreiterung zur Verdrehung bzw. Verkipfung als Ursache gefunden werden. Möglich war jedoch, zuvor getätigte Annahmen zu bestätigen.

Eine weitere Form der Untersuchungen stellten Messungen unter streifendem Einfall dar. Diese sind für gewöhnlich mit der verwendeten Anlage nicht praktikabel, da die zur Verfügung stehenden Intensitäten und Strahlgeometrien Integrationszeiten von mindestens 30 s pro Messpunkt erfordern. Das Wachstum auf Substraten mit einem Fehlschnitt von ca. 1° führte jedoch zu Proben, die Stufen von ca. 4–8 nm Höhe aufweisen und unter bestimmten Orientierungen bezüglich Φ deutliche $hk0$ -Reflexe zeigen. Diese eher in „edge geometry“ untersuchten Proben boten somit einen direkten Zugang zur a -Gitterkonstante, aus der direkt die Verdrehung der Kristallite und damit die Stufenversetzungsdichte berechnet werden konnte. Die so ermittelten Werte stimmen in guter Näherung mit den zuvor aus den $30\bar{3}2$ Reflexen ermittelten Werten überein, so dass die Untersuchung unter streifendem Einfall als weitere Methode für spezielle Proben verwendet werden kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sowohl durch das Wachstum bei hohen Temperaturen als auch durch das gepulste Wachstum AlN-Pseudosubstrate von vergleichbarer Qualität hergestellt werden konnten. Dabei läuft das gepulste Wachstum nach einem Mechanismus ab, der zwischen kontinuierlichem und atomlagenweisen Wachstum liegt. Bessere Proben wurden jedoch durch das kontinuierlich Wachstum bei hohen Temperaturen erzielt, was den Umbau der MOVPE-Anlage und die damit verbundenen Schwierigkeiten rechtfertigt. Neben den höheren Temperaturen wurde auch der zugängliche Parameterbereich der Anlage durch entsprechende Versuche erweitert. So zeigte sich, dass deutlich geringere NH_3 -Flüsse als angenommen möglich sind und andererseits ein erhöhter Gesamtfluss einen positiven Effekt hat.

Literaturverzeichnis

- [1] Fr. Briegleb and A. Geuther. Über das Stickstoffmagnesium und die Affinitäten des Stickgases zu Metallen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 123(2):228–241, 1862.
- [2] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, and Masayuki Senoh. High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 2, No. 12A):L1998–L2001, 1991.
- [3] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, and Masayuki Senoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13):1687–1689, March 1994.
- [4] Adrian Avramescu, Teresa Lerner, Jens Müller, Christoph Eichler, Georg Bruederl, Matthias Sabathil, Stephan Lutgen, and Uwe Strauss. True green laser diodes at 524 nm with 50 mW continuous wave output power on c-plane GaN. *Applied Physics Express*, 3(6):061003, 2010.
- [5] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, and H. Temkin. AlN/AlGaInN superlattice light-emitting diodes at 280 nm. *Journal of Applied Physics*, 93(3):1363–1366, February 2003.
- [6] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, and Toshiaki Makimoto. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, 441(7091):325–328, May 2006.
- [7] B.M. Green, K.K. Chu, E.M. Chumbes, J.A. Smart, J.R. Shealy, and L.F. Eastman. The effect of surface passivation on the microwave characteristics of undoped AlGaN/GaN HEMTs. *IEEE Electron Device Letters*, 21(6):268–270, June 2000.
- [8] A. Muller, G. Konstantinidis, D. Neculoiu, A. Dinescu, C. Morosanu, A. Stavrinidis, M. Dragoman, D. Vasilache, C. Buiculescu, I. Petrini, and C. Anton. AlN SAW structures for GHz applications. In *Microwave Conference, 2008. APMC 2008. Asia-Pacific*, pages 1–4, December 2008.
- [9] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2005.
- [10] N. E. Christensen and I. Gorczyca. Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure. *Physical Review B*, 50:4397–4415, 1994.

- [11] Christian Tessarek. *Phasenseparation von dünnen InGaN-Schichten in der metallorganischen Gasphasenepitaxie - Realisierung und Anwendung von InGaN Quantenpunkten*. PhD thesis, Universität Bremen, Bremen, May 2011.
- [12] Yoshinao Kumagai, Kazuhiro Akiyama, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Misaichi Takeuchi, Toru Kinoshita, Kazuya Takada, Yoshinobu Aoyagi, and Akinori Koukitu. Polarity dependence of AlN 0001 decomposition in flowing H₂. *Journal of Crystal Growth*, 305(2):366–371, July 2007.
- [13] W. Quian, M. Skowronski, and G. R. Rohrer. Structural defects and their relationship to nucleation of GaN thin films in III-nitride, SiC, and diamond materials for electronic devices. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 423:475–486, 1996.
- [14] Michael E. Levinshtein, Sergey L. Rumyantsev, and Michael S. Shur. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, February 2001.
- [15] Stephan Figge, Hanno Kröncke, Detlef Hommel, and Boris M. Epelbaum. Temperature dependence of the thermal expansion of AlN. *Applied Physics Letters*, 94(10):101915–101915–3, March 2009.
- [16] Glen A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, and J. W. Vandersande. The intrinsic thermal conductivity of AlN. *Journal Phys. Chem. Solids*, 48(7):641–647, 1987.
- [17] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56(16):R10024–R10027, October 1997.
- [18] Li Xinjiao, Xu Zechuan, Cao H’uazhe, and Wang Enguang. On the properties of AlN thin films grown by low temperature reactive r.f. sputtering. *Thin Solid Films*, 139:261–274, 1986.
- [19] Ichiro Yonenaga, Andrey Nikolaev, Yuriy Melnik, and Vladimir Dmitriev. High-temperature hardness of bulk single-crystal AlN. *MRS Online Proceedings Library*, 693:null, 2001.
- [20] L. E. McNeil and M. Grimditch. Properties of AlN. *Journal of American Ceramics Society*, 76:1132, 1993.
- [21] G. Steude, B. K. Meyer, A. Göldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, and I. Akasaki. Optical investigations of AlGaIn on GaN epitaxial films. *Applied Physics Letters*, 74(17):2456–2458, April 1999.
- [22] Hadis Morkoç. *Nitride Semiconductors and Devices*. Springer, 1999.

- [23] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, and R. M. Biefeld. The band-gap bowing of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Applied Physics Letters*, 74(22):3344–3346, May 1999.
- [24] Shuji Nakamura, Stephen Pearton, and Gerhard Fasol. *The Blue Laser Diode: The Complete Story*. Springer, October 2000.
- [25] S. Strite, D. Chandrasekhar, David J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morkoç. Structural properties of InN films grown on GaAs substrates: observation of the zincblende polytype. *Journal of Crystal Growth*, 127(1–4):204–208, February 1993.
- [26] H. P. D. Schenk, P. de Mierry, M. Laügt, F. Omnès, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart. Indium incorporation above 800 °C during metalorganic vapor phase epitaxy of InGaN. *Applied Physics Letters*, 75(17):2587–2589, October 1999.
- [27] M. A. Moram, M. J. Kappers, Y. Zhang, Z. H. Barber, and C. J. Humphreys. Very low dislocation density, resistive GaN films obtained using transition metal nitride interlayers. *physica status solidi (a)*, 205(5):1064–1066, 2008.
- [28] Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, and H P Strunk. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis x-ray diffractometry. *Philosophical Magazine A*, 77(4):1013–1025, 1998.
- [29] C. G. Darwin. The theory of x-ray reflexion. *Philosophical Magazine*, 27(157-62):315–333, June 1914.
- [30] Z. Liliental-Weber, M. Benamara, W. Swider, J. Washburn, I. Grzegory, S. Porowski, D. J. H. Lambert, C. J. Eiting, and R. D. Dupuis. Mg-doped GaN: similar defects in bulk crystals and layers grown on Al_2O_3 by metal–organic chemical-vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 75(26):4159–4161, December 1999.
- [31] Stephan Figge. *GaN-basierte Laserdioden - Epitaxie und Simulation*. PhD thesis, Universität Bremen, Bremen, June 2003.
- [32] J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. S. Paduano, and D. W. Weyburne. Inversion domains in AlN grown on (0001) sapphire. *Applied Physics Letters*, 83(14):2811, 2003.
- [33] K. Dovidenko, S. Oktyabrsky, J. Narayan, and M. Razeghi. Aluminum nitride films on different orientations of sapphire and silicon. *Journal of Applied Physics*, 79:2439, 1996.
- [34] Jan Czochralski. Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigkeit der metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie.*, 92:219–221, 1918.

- [35] Burkhard Altekrüger and Martin Gier. Züchtung von silizium-einkristallen mit 300 mm durchmesser. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 11(1):31–36, 1999.
- [36] Sven Einfeldt, Jens Falta, Jürgen Gutowski, Detlef Hommel, and Peter Ryder. Höhere festkörperphysik. April 2007.
- [37] Marian A. Herman, W. Richter, and Helmut Sitter. *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*. Springer, September 2004.
- [38] Yong Ju Lee and Sang-Won Kang. Growth of aluminum nitride thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 446(2):227–231, January 2004.
- [39] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi. Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN. *Journal of Crystal Growth*, 310(17):3911–3916, August 2008.
- [40] H. M. Manasevit and W. I. Simpson. The use of metal-organics in the preparation of semiconductor materials epitaxial gallium v-compounds. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(12):1725–1732, January 1969.
- [41] Gerald B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press, December 1998.
- [42] Changrong Li, Weijing Zhang, and Fuming Wang. Pyrolysis effect of group v vapor sources on the composition ranges for metal-organic vapor phase epitaxy growth of III-V semiconductors. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(1):53–58, 2004.
- [43] Theodoros G Mihopoulos, Vijay Gupta, and Klavs F Jensen. A reaction-transport model for AlGaIn MOVPE growth. *Journal of Crystal Growth*, 195(1–4):733–739, December 1998.
- [44] G.B. Stringfellow and W.T. Tsang. Chapter 3 organometallic vapor-phase epitaxial growth of III–V semiconductors. In *Lightwave Communications Technology Material Growth Technologies*, volume Volume 22, Part A, pages 209–259. Elsevier, 1985.
- [45] Ning Hsing Chen and D. F. Othmer. New generalized equation for gas diffusion coefficient. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 7(1):37–41, January 1962.
- [46] Datenblatt Wasserstoff. <http://www.airliquide.de/inc/dokument.php/standard/423/Wasserstoff.pdf>, August 2012.
- [47] Datenblatt Stickstoff. http://www.messergroup.com/old_internet/at/datenblaetter_broschueren/datenblaetter/Stickstoff.tech.phys.pdf, August 2012.

- [48] AG Messer. Datenblatt Ammoniak. http://www.messer.ch/produkte_loesungen/gasedaten/physdatenbl/Ammoniak_phys_d.pdf, September 2012.
- [49] M. Asif Khan, R. A. Skogman, J. M. Van Hove, D. T. Olson, and J. N. Kuznia. Atomic layer epitaxy of gan over sapphire using switched metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 60(11):1366, 1992.
- [50] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, R. A. Skogman, D. T. Olson, M. Mac Millan, and W. J. Choyke. Low pressure metalorganic chemical vapor deposition of aln over sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 61(21):2539–2541, November 1992.
- [51] Misaichi Takeuchi, Shin Ooishi, Takumi Ohtsuka, Tomohiro Maegawa, Takahiro Koyama, Shigefusa F. Chichibu, and Yoshinobu Aoyagi. Improvement of al-polar AlN layer quality by three-stage flow-modulation metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Express*, 1:021102, 2008.
- [52] Jung-Seung Yang, Hassanet Sodabanlu, Ichitaro Waki, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Yukihiro Shimogaki. Process design of the pulse injection method for low-temperature metal organic vapor phase epitaxial growth of AlN at 800 °C. *Journal of Crystal Growth*, 311(2):383–388, January 2009.
- [53] Jung-Seung Yang, Hassanet Sodabanlu, Ichitaro Waki, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Yukihiro Shimogaki. Low temperature metal organic vapor phase epitaxial growth of AlN by pulse injection method at 800 °C. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46:L927–L929, 2007.
- [54] M. Takeuchi, H. Shimizu, R. Kajitani, K. Kawasaki, T. Kinoshita, K. Takada, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, T. Koyama, S. F. Chichibu, and Y. Aoyagi. Al- and n-polar AlN layers grown on c-plane sapphire substrates by modified flow-modulation MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 305:360–365, July 2007.
- [55] Tosja Zywietz, Jörg Neugebauer, and Matthias Scheffler. Adatom diffusion at GaN (0001) and (000-1) surfaces. *Applied Physics Letters*, 73(4):487–489, July 1998.
- [56] J. Neugebauer. Ab initio analysis of surface structure and adatom kinetics of Group-III nitrides. *physica status solidi (b)*, 227(1):93–114, September 2001.
- [57] Vibhu Jindal, James Grandusky, Neeraj Tripathi, Mihir Tungare, and Fatemeh Shahedipour-Sandvik. Density functional calculations of the binding energies and adatom diffusion on strained AlN (0001) and GaN (0001) surfaces. *MRS Online Proceedings Library*, 1040:null, 2007.
- [58] Vibhu Jindal and Fatemeh Shahedipour-Sandvik. Density functional theoretical study of surface structure and adatom kinetics for wurtzite AlN. *Journal of Applied Physics*, 105(8):084902–084902–6, April 2009.

- [59] S. Figge, T. Böttcher, S. Einfeldt, and D. Hommel. In situ and ex situ evaluation of the film coalescence for GaN growth on GaN nucleation layers. *Journal of Crystal Growth*, 221(1–4):262–266, December 2000.
- [60] Lothar Spieß, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Gerd Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 1., Aufl. edition, October 2005.
- [61] Václav Holý, Ullrich Pietsch, and Tilo Baumbach. *High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers*. Springer, 1999.
- [62] Sergey Stepanov. Grazing-Incidence X-Ray Diffraction. http://sergey.gmca.aps.anl.gov/pub/Stepanov_Smolenice_1997.pdf, 1997.
- [63] T. A. Lafford, P. A. Ryan, D. E. Joyce, M. S. Goorsky, and B. K. Tanner. Direct measurement of twist mosaic in epitaxial GaN. *physica status solidi (a)*, 195(1):265–270, 2003.
- [64] M.A.G. Halliwell and S.J. Chua. Determining substrate orientation using a high-resolution diffractometer. *Journal of Crystal Growth*, 192(3–4):456–461, September 1998.
- [65] P. F. Fewster and N. L. Andrew. Absolute lattice-parameter measurement. *Journal of Applied Crystallography*, 28(4):451–458, August 1995.
- [66] R. W. James. *The Crystalline State. Vol. II. The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London, 1962.
- [67] Stephan Figge. Determination of lattice constants. Gruppeninterne Diskussionschrift.
- [68] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke. Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch. *Journal of Applied Physics*, 82(9):4286–4295, November 1997.
- [69] Paul F. Fewster. *X-Ray Scattering from Semiconductors*. World Scientific, 2000.
- [70] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, and D. Hommel. X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN. *Applied Physics Letters*, 77(14):2145–2147, October 2000.
- [71] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, and D. Hommel. Analysis of the defect structure of epitaxial GaN. *physica status solidi (a)*, 176(1):391–395, 1999.
- [72] M. E. Vickers, M. J. Kappers, R. Datta, C. McAleese, T. M. Smeeton, F. D. G. Rayment, and C. J. Humphreys. In-plane imperfections in GaN studied by x-ray diffraction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(10A):A99–A104, 2005.

- [73] R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel. Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 93(11):8918–8925, June 2003.
- [74] M. A. Moram and M. E. Vickers. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 72(3):036502, March 2009.
- [75] P. F. Miceli and C. J. Palmstrøm. X-ray scattering from rotational disorder in epitaxial films: An unconventional mosaic crystal. *Physical Review B*, 51(8):5506, February 1995.
- [76] V. Kirchner, R. Ebel, H. Heinke, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke, and P. L. Ryder. Influence of buffer layers on the structural properties of molecular beam epitaxy grown GaN layers. *Materials Science and Engineering B*, 59(1-3):47–51, May 1999.
- [77] H. Heinke, V. Kirchner, H. Selke, R. Chierchia, R. Ebel, S. Einfeldt, and D. Hommel. X-ray scattering from GaN epitaxial layers - an example of highly anisotropic coherence. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(10A):A25–A29, 2001.
- [78] Thorsten Mehrrens. Bestimmung von Segregationsrollen in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Quantentrögen mittels konventioneller Rastertransmissions-Elektronenmikroskopie. Masterarbeit, 2009.
- [79] Angelika Pretorius. *Transmission electron microscopy of GaN based, doped semiconductor heterostructures*. PhD thesis, Bremen, 2006.
- [80] E. Kuokstis, J. Zhang, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska, M. Shur, C. Rojo, and L. Schowalter. Near-band-edge photoluminescence of wurtzite-type AlN. *Applied Physics Letters*, 81(15):2755–2757, October 2002.
- [81] J. P. Zhang, M. Asif Khan, W. H. Sun, H. M. Wang, C. Q. Chen, Q. Fareed, E. Kuokstis, and J. W. Yang. Pulsed atomic-layer epitaxy of ultrahigh-quality $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ structures for deep ultraviolet emissions below 230 nm. *Applied Physics Letters*, 81(23):4392–4394, December 2002.
- [82] M. Miyamura, K. Tachibana, and Y. Arakawa. High-density and size-controlled GaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 80(21):3937–3939, May 2002.
- [83] J. C. Zhang, B. Meyler, A. Vardi, G. Bahir, and J. Salzman. Stranski–Krastanov growth of GaN quantum dots on AlN template by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 104(4):044307, 2008.
- [84] K. Pakuła, R. Bożek, K. Surowiecka, R. Stepniewski, A. Wysmolek, and J. M. Baranowski. Low density GaN quantum dots on AlGaIn. *physica status solidi (b)*, 243(7):1486–1489, 2006.

- [85] Junqiao Wu. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *Journal of Applied Physics*, 106(1):011101, 2009.
- [86] Viola Kueller, Arne Knauer, Frank Brunner, Anna Mogilatenko, Michael Kneissl, and Markus Weyers. Investigation of inversion domain formation in AlN grown on sapphire by MOVPE. *physica status solidi (c)*, 9(3-4):496–498, 2012.
- [87] M. Asif Khan, D. T. Olson, J. M. Van Hove, and J. N. Kuznia. Vertical-cavity room-temperature stimulated emission from photopumped gan films deposited over sapphire substrates using low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 58(14):1515–1517, April 1991.
- [88] J. Zhang, E. Kuokstis, Q. Fareed, H. Wang, J. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gasika, and M. Shur. Pulsed atomic layer epitaxy of quaternary AlInGa_N layers. *Applied Physics Letters*, 79(7):925–927, August 2001.
- [89] Masanobu Hiroki and Naoki Kobayashi. Flat surfaces and interfaces in AlN/GaN heterostructures and superlattices grown by flow-rate modulation epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 1, No. 4B):2305–2308, April 2003.
- [90] Qing Paduano and David Weyburne. Two-step process for the metalorganic chemical vapor deposition growth of high quality AlN films on sapphire. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 1, No. 4A):1590–1591, April 2003.
- [91] Hideki Hirayama, Tohru Yatabe, Norimichi Noguchi, Tomoaki Ohashi, and Norihiko Kamata. 231–261 nm AlGa_N deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire. *Applied Physics Letters*, 91(7):071901–071901–3, August 2007.
- [92] Hideki Hirayama, Sachie Fujikawa, Norimichi Noguchi, Jun Norimatsu, Takayoshi Takano, Kenji Tsubaki, and Norihiko Kamata. 222–282 nm AlGa_N and InAlGa_N-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire. *physica status solidi (a)*, 206(6):1176–1182, 2009.
- [93] Z. Chen, R. S Qhalid Fareed, M. Gaevski, V. Adivarahan, J. W Yang, Asif Khan, J. Mei, and F. A Ponce. Pulsed lateral epitaxial overgrowth of aluminum nitride on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 89(8):081905–081905–3, August 2006.
- [94] Timo Aschenbrenner. *Wachstum und Charakterisierung von nitrid-basierten Halbleiterstrukturen für optoelektronische Anwendungen: Nanosäulen, Bragg-Reflektoren und Laserdioden*. PhD thesis, Universität Bremen, Bremen, November 2010.
- [95] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff. Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of ingaas on gaas surfaces. *Applied Physics Letters*, 63(23):3203–3205, December 1993.

- [96] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvière. Stranski-krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN. *Physical Review B*, 56(12):R7069–R7072, 1997.
- [97] Satoru Tanaka, Sohachi Iwai, and Yoshinobu Aoyagi. Self-assembling GaN quantum dots on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces using a surfactant. *Applied Physics Letters*, 69(26):4096, 1996.
- [98] Satoru Tanaka, Hideki Hirayama, Yoshinobu Aoyagi, Yukio Narukawa, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita, and Shigeo Fujita. Stimulated emission from optically pumped GaN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 71(10):1299, 1997.
- [99] M. Gherasimova, G. Cui, S.-R. Jeon, Z. Ren, D. Martos, J. Han, Y. He, and A. V. Nurmikko. Droplet heteroepitaxy of GaN quantum dots by metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 85(12):2346–2348, September 2004.
- [100] D. Simeonov, E. Feltin, J.-F. Carlin, R. Butte, M. Ilegems, and N. Grandjean. Stranski-krastanov GaN/AlN quantum dots grown by metal organic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 99(8):083509, 2006.
- [101] I. N. Stranski and L. Krastanow. Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse. *Akademisch Wissenschaftliche Literatur Mainz Math. Naturw*, 146:797, 1939.
- [102] Michinobu Tsuda, Krishnan Balakrishnan, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, and Isamu Akasaki. Impact of H_2 -preannealing of the sapphire substrate on the crystallinity of low-temperature-deposited AlN buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(6A):3913–3917, June 2005.
- [103] M. Imura, K. Nakano, T. Kitano, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, K. Shimono, T. Noro, T. Takagi, and A. Bandoh. Microstructure of thick AlN grown on sapphire by high-temperature MOVPE. *physica status solidi (a)*, 203(7):1626–1631, 2006.
- [104] Masataka Imura, Kiyotaka Nakano, Naoki Fujimoto, Narihito Okada, Krishnan Balakrishnan, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Tadahshi Noro, Takashi Takagi, and Akira Bandoh. High-temperature metal-organic vapor phase epitaxial growth of AlN on sapphire by multi transition growth mode method varying V/III ratio. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(11):8639–8643, November 2006.
- [105] Masataka Imura, Kiyotaka Nakano, Naoki Fujimoto, Narihito Okada, Krishnan Balakrishnan, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Tadahshi Noro, Takashi Takagi, and Akira Bandoh. Dislocations in AlN epilayers grown on sapphire substrate by high-temperature metal-organic vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(4A):1458–1462, April 2007.

- [106] Kentaro Nagamatsu, Narihito Okada, Naofumi Kato, Takafumi Sumii, Akira Bandoh, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, and Isamu Akasaki. Effect of c-plane sapphire misorientation on the growth of AlN by high-temperature MOVPE. *physica status solidi (c)*, 5(9):3048–3050, 2008.
- [107] Kentaro Nonaka, Toshiaki Asai, Kentaro Nagamatsu, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, and Isamu Akasaki. Defects in highly Mg-doped AlN. *physica status solidi (a)*, 207(6):1299–1301, 2010.
- [108] S.B. Thapa, C. Kirchner, F. Scholz, G.M. Prinz, K. Thonke, R. Sauer, A. Chuvilin, J. Biskupek, U. Kaiser, and D. Hofstetter. Structural and spectroscopic properties of AlN layers grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 298:383–386, January 2007.
- [109] S. B. Thapa, J. Hertkorn, F. Scholz, G. M. Prinz, M. Feneberg, M. Schirra, K. Thonke, R. Sauer, J. Biskupek, and U. Kaiser. MOVPE growth of high quality AlN layers and effects of si doping. *physica status solidi (c)*, 5(6):1774–1776, May 2008.
- [110] A.V. Lobanova, K.M. Mazaev, R.A Talalaev, M. Leys, S. Boeykens, K. Cheng, and S. Degroote. Effect of V/III ratio in AlN and AlGa_N MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 287(2):601–604, January 2006.
- [111] A.V. Lobanova, E.V. Yakovlev, R.A Talalaev, S.B. Thapa, and F. Scholz. Growth conditions and surface morphology of AlN MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 310(23):4935–4938, November 2008.
- [112] O. Reentilä, F. Brunner, A. Knauer, A. Mogilatenko, W. Neumann, H. Protzmann, M. Heuken, M. Kneissl, M. Weyers, and G. Tränkle. Effect of the AlN nucleation layer growth on AlN material quality. *Journal of Crystal Growth*, 310(23):4932–4934, November 2008.
- [113] F. Brunner, H. Protzmann, M. Heuken, A. Knauer, M. Weyers, and M. Kneissl. High-temperature growth of AlN in a production scale 11 × 2” MOVPE reactor. *physica status solidi (c)*, 5(6):1799–1801, May 2008.
- [114] Kensei Uehara, Yuji Aota, Suguru Kameda, Hiroyuki Nakase, Yoji Isota, and Kazuo Tsubouchi. Growth of atomically flat-surface aluminum nitride epitaxial film by metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(5A):2987–2992, May 2005.
- [115] Aixtron. Produktübersicht / produktionsanlagen. <http://www.aixtron.de>, 2012.
- [116] N. Fujimoto, T. Kitano, G. Narita, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, K. Shimono, T. Noro, T. Takagi, and A. Bandoh. Growth of high-quality AlN at high growth rate by high-temperature MOVPE. *physica status solidi (c)*, 3(6):1617–1619, June 2006.

- [117] Reina Miyagawa, Shibo Yang, Hideto Miyake, and Kazumasa Hiramatsu. Effects of carrier gas ratio and growth temperature on MOVPE growth of AlN. *physica status solidi (c)*, 9(3-4):499–502, 2012.
- [118] Reina Miyagawa, Shibo Yang, Hideto Miyake, Kazumasa Hiramatsu, Takaaki Kuwahara, Masatoshi Mitsuhara, and Noriyuki Kuwano. Microstructure of AlN grown on a nucleation layer on a sapphire substrate. *Applied Physics Express*, 5(2):025501, 2012.
- [119] A. Dadgar, A. Krost, J. Christen, B. Bastek, F. Bertram, A. Krtschil, T. Hempel, J. Bläsing, U. Haboeck, and A. Hoffmann. MOVPE growth of high-quality AlN. *Journal of Crystal Growth*, 297(2):306–310, December 2006.
- [120] WG Hu, XL Liu, CM Jiao, HY Wei, TT Kang, PF Zhang, RQ Zhang, HB Fan, and QS Zhu. Using different carrier gases to control AlN film stress and the effect on morphology, structural properties and optical properties. *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, 40(23):7462–7466, December 2007.
- [121] B. Kuhn and F. Scholz. An oxygen doped nucleation layer for the growth of high optical quality GaN on sapphire. *physica status solidi (a)*, 188(2):629–633, 2001.
- [122] Q.S. Paduano, D.W. Weyburne, J. Jasinski, and Z. Liliental-Weber. Effect of initial process conditions on the structural properties of AlN films. *Journal of Crystal Growth*, 261(2–3):259–265, January 2004.
- [123] W. Lundin, E. Zavarin, M. Sinitsyn, M. Yagovkina, and A. Tsatsul’nikov. Vapor phase epitaxy of aluminum nitride from trimethylaluminum and molecular nitrogen. *Technical Physics Letters*, 34(11):908–911, November 2008.
- [124] Satoru Tanaka, Misaichi Takeuchi, and Yoshinobu Aoyagi. Anti-surfactant in III-Nitride epitaxy -Quantum dot formation and dislocation termination-. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(Part 2, No. 8B):L831–L834, 2000.
- [125] M. Lucht, M. Lerche, H.-C. Wille, Yu. V. Shvydko, H. D. Rüter, E. Gerdau, and P. Becker. Precise measurement of the lattice parameters of α -Al₂O₃ in the temperature range 4.5–250 k using the mössbauer wavelength standard. *Journal of Applied Crystallography*, 36(4):1075–1081, July 2003.
- [126] Hanno Kröncke, Stephan Figge, Boris M. Epelbaum, and Detlev Hommel. Determination of the temperature dependent thermal expansion coefficients of bulk AlN by HRXRD. *Acta Physic Polonica A*, 5(114):1193, 2008.
- [127] Y. Wu, A. Hanlon, J. F. Kaeding, R. Sharma, P. T. Fini, S. Nakamura, and J. S. Speck. Effect of nitridation on polarity, microstructure, and morphology of AlN films. *Applied Physics Letters*, 84(6):912–914, February 2004.

Anhang A

A.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
AFM	Atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
Al	Aluminium
AlN	Aluminiumnitrid
ALE	atomic layer epitaxy
ALCVD	atomic layer chemical vapor deposition
arcsec	Bogensekunde
CL	Kathodolumineszenz
EDD	edge type dislocation density (Stufenversetzungsdichte)
FIB	Focused ion beam
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
Ga	Gallium
GaN	Galliumnitrid
GI	grazing incidence (streifender Einfall)
GR	growth rate (Wachstumsrate)
H ₂	Wasserstoff (molekular)
HRXRD	High resolution X-Ray diffraction (hochauflösende Röntgendiffraktometrie)
HT	Hochtemperatur
HVPE	hydrate vapor phase epitaxy
HWB	Halbwertsbreite
KOH	Kaliumhydroxid
MFC	mass flow controller (Massenflussregler)
ML	Monolage
MOVPE	metal organic vapor phase epitaxy (Metallorganische Dampfphasenepitaxie)
N ₂	Stickstoff (molekular)
NH ₃	Ammoniak
PALE	pulsed atomic layer epitaxy
PC	pressure controller (Druckregler)
PL	Photolumineszenz
REM	Raster Elektronenmikroskop
RHEED	reflecting high energy electron diffraction
rlu	reciprocal lattice unit (reziproke Gittereinheit)
RSM	reciprocal space map (reziproke Gitterkarte)
SALE	switched atomic layer epitaxy
Scan	Messung der Intensität in Abhängigkeit von Position oder Winkel
SDD	screw type dislocation density (Schraubenversetzungsdichte)
SiH ₂	Silan
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissions Elektronenmikroskop
TMAI	Trimethyl-Aluminium
TMGa	Trimethyl-Gallium

A.2 Liste der Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

- H. Kröncke, S. Figge, B.M. Epelbaum, D. Hommel,
Determination of the temperature dependent thermal expansion coefficients of bulk AlN by HRXRD,
Acta Physica Polonica A, **114**, 5, (2008), 1193
- S. Figge, H. Kröncke, D. Hommel, B.M. Epelbaum,
„Temperature dependence of the thermal expansion of AlN“
Appl.Phys. Lett, **94**, 10, 101915-3 (2009)
- E. Piskorska-Hommel, V. Holý, O. Caha, A. Wolska, A. Gust, C. Kruse, H. Kröncke, J. Falta, D. Hommel,
Complementary information on CdSe/ZnSe quantum dot local structure from extended X-ray absorption fine structure and diffraction anomalous fine structure measurements,
Journal of Alloys and Compounds, **523**, 155 (2012)
- H. Kröncke, S. Figge, T. Aschenbrenner, D. Hommel,
Growth of AlN by pulsed and conventional MOVPE,
Veröffentlichung für Journal of Crystal Growth kurz vor Einreichung.
(Vorabversion auf Anfrage erhältlich Mail: hkroencke@ifp.uni-bremen.de)

Vorträge und Poster

- Vortrag: H. Kröncke, S. Figge, B. M. Epelbaum und D. Hommel
Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AlN.
DPG Frühjahrstagung 2008, Berlin
- Poster: H. Kröncke, S. Figge, B. M. Epelbaum und D. Hommel
Determination of the temperature dependent thermal expansion coefficients of bulk AlN
„17 International School on the Physics of Semiconducting Compounds 2008“, Ustron-Jaszowiec, Polen
- Poster: H. Kröncke, S. Figge, B. M. Epelbaum und D. Hommel
„Temperature Dependent an Structural HRXRD Measurements on bulk AlN“
IWN 2008, Montreux
- Vortrag: H. Kröncke, S. Figge und D. Hommel
„Pulsed growth of AlN by MOVPE“
DPG Frühjahrstagung 2009, Dresden

- Poster: H. Kröncke, S. Figge und D. Hommel
„Growth of AlN on c-sapphire by pulsed MOVPE“
EWMOVE 13, 2009, Ulm
- Vortrag: H. Kröncke, S. Figge und D. Hommel
„Growth of AlN on c-sapphire by pulsed and conventional MOVPE“
DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden
- Poster: H. Kröncke, S. Figge und D. Hommel
„Growth of AlN by pulsed and conventional MOVPE“
ICNS 9, 2011, Glasgow

A.3 Abstract

In the last years, great progress has been made in the field of nitride based solid state lighting. Prominent examples are bright Gallium nitride (GaN) based LEDs emitting in the green and blue spectral region. Furthermore, light bulbs are increasingly replaced by white LEDs, which are by far more efficient. Also, solid state laser diodes based on Gallium nitride are available. By now, blue lasers are used for data storage in Bluray disk drives and enable a much higher density of data as compared to red diodes, which are used in CD and DVD drives. Green laser diodes will be available within the next few years and will allow for new applications like micro beamers and optical communication networks based on plastic fibers.

The basis for all these applications are suitable optoelectronic devices, of which the quality depends on technological developments and the quality of the substrate, on which they are grown. In contrast to silicon, which is used for electronic devices, Gallium or Aluminium nitride (AlN) can not be produced from a melt, due to the high partial pressure of nitrogen. Indeed, pure substrates are available from special production methods, but these are very expensive. Hence nitrides are usually grown on substrates like sapphire or silicon carbide, which leads to challenges due to the difference in the lattice constant of substrate and layer material. The growth of AlN is further hindered by the high diffusion barriers for Al and N on the AlN surface. This leads to low lateral growth rates and thereby high dislocation densities.

The goal of this work was the growth of AlN-templates on *c*-plane sapphire by metal organic vapor phase epitaxy. To increase the lateral growth rate two concepts are used. On the one hand a growth at high temperatures of 1250°C and on the other hand a pulsed growth mode at 1070°C, in which the precursors are supplied in separate time periods. For both methods, different parameters, concerning growth conditions and growth procedure, are investigated. Concerning the pulsed growth a different growth process is observed, resulting in a higher growth speed, when compared to the results published by other groups. By continuous growth we obtained AlN templates, of which the quality is quite comparable to the results of other groups.

The samples are mainly characterized by high resolution X-ray diffraction and scanning electron microscopy but other methods are also used to determine the polarity and surface morphology. Special attention is paid to unusual X-ray rocking curves, which could lead to an underestimation of the crystal quality. After all, the shape could be explained by an alternative nucleation model.

A.4 Experimentelle Hinweise

A.4.1 MOVPE

Eine Vielzahl von Hinweisen und Arbeitsanweisungen zum Betrieb und zur Wartung der MOVPE-Anlage ist im MOVPE-Wikki auf dem Arbeitsplatzrechner zu finden, so dass hier nur wenige Hinweise gegeben werden sollen.

Reinigung des MOVPE-Kühlwassersystems

Einige Wochen nach Inbetriebnahme des für höhere Temperaturen umgebauten Reaktors war festzustellen, dass das Gehäuse des Reaktors deutlich wärmer war als vor dem Umbau. Im oberen Bereich wurden bei einer Wachstumstemperatur von 1250 °C Temperaturen von bis zu 140 °C gemessen, wobei das Kühlwasser im Rücklauf eine Temperatur von 35 - 40 °C hatte. Weiterhin wurden starke Temperaturschwankungen am „Thermocouple“ im Reaktor festgestellt (5 °C zwischen zwei Messungen). Eine Erhöhung des Kühlwasserflusses von standardmäßig 200 l/h auf bis zu 500 l/h brachte nur eine minimale Verringerung der Gehäusetemperatur. Grund für die erhöhte Temperatur war vermutlich eine Ablagerung aus dem Kühlwasser an der Innenseite des doppelwandigen Reaktors, die einen effizienten Wärmeübertrag verhinderte.

Durch Spülen mit ca. 8 %iger Essigsäure konnte die Temperatur im nachfolgenden Betrieb deutlich gesenkt werden. Zum Spülen wurde das System daher von der externen Kühlwasserversorgung getrennt und der Reaktor ohne Duschkopf mittels einer Schlauchverbindung mit einer externen Pumpe im Reservoir mit der Spüllösung verbunden. Das System wurde dann für ca. 3 Tage gespült, wobei die Essigsäure mehrmals ausgetauscht wurde. Diese hatte nach einiger Zeit eine grünliche Farbe, was auf darin gelöste Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Durch diese Maßnahme konnten offensichtlich vorhandenen Ablagerungen entfernt werden, so dass wieder ein besserer Wärmeübertrag zwischen Reaktorgehäuse und Kühlwasser stattfinden kann. Entsprechende Temperaturen vor und nach der Reinigung sind in Tabelle A.1 Temperatur Reaktorgehäusetable.caption.160 zu finden. Die Messpositionen sind in der Abbildung A.1 Messposition Temperatur am Reaktorfigure.caption.159 zu sehen.

Allgemeine Hinweise

Da nicht auszuschließen ist, dass eine Charge von Wafern verschmutzt ist oder sich anderweitig von einer vorherigen unterscheidet, ist es sinnvoll, immer einen Wafer für einige Zeit zurückzuhalten. Falls dann unerwartet Probleme beim Wachstum auftreten, kann dieser verwendet werden, um einen Einfluss des Substrats zu beweisen / auszuschließen.

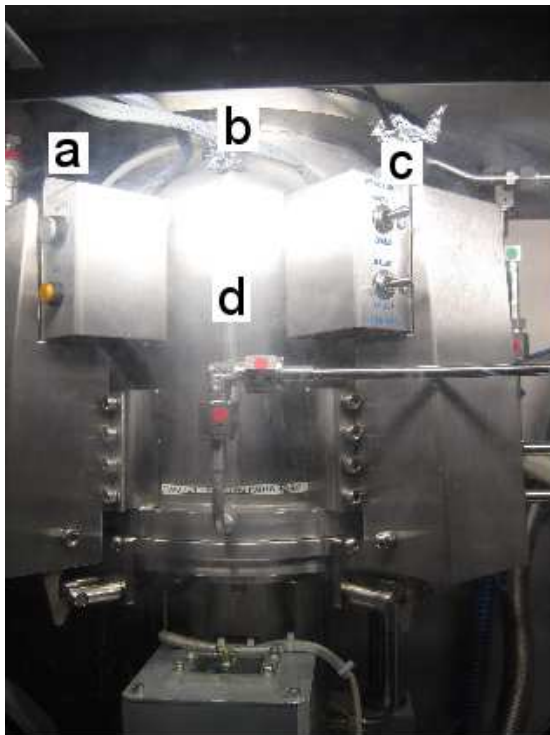


Abb. A.1: Positionen der Temperaturmessungen am Reaktorgehäuse. Temperatur des Kühlwassers am Rücklauf oberhalb des Reaktors gemessen.

T set (°C)	Messposition (°C)					Fluss Kühlwasser (l/h)
	a	b	c	d	Wasser RL	
1050	125	125	37	38	31	200
1230	140	130	130	33	28	500
						3 Tage Spülung
1050	50	42	42	-	36	300
1050	36	36	34	-	27	500
1230	68	51	49	-	44	300
1230	53	43	43	-	38	450

Tab. A.1: Temperatur des Reaktorgehäuses vor und nach Spülung mit Essigsäure. Positionen der Messung in Abbildung A.1. Messposition Temperatur am Reaktorfigure.caption.159 dargestellt.

A.4.2 Röntgendiffraktometrie

Für das Einmessen der Standard-Reflexe in der Röntgendiffraktometrie wurde in der Regel ein automatisches Skript verwendet, das als sogenanntes „Batch program“ erstellt werden kann. Wie auch alle anderen Messprogramme lässt sich dies unter dem Menue-Punkt File/New Program der X'Pert Data Collector Software erstellen. Im Batch programm können dann Diffraktometereinstellungen wie Winkel und Positionen angegeben werden und vor allem einzelne Messprogramme aufgerufen werden. Neben den Standardmessungen wie Rockingkurven und reziproken Gitterkarten lassen sich auch „Optimize programs“ erstellen, die einen Scan über den entsprechenden Winkelbereich ausführen und dann den Winkel auf die Position des Maximums einstellen. Durch die aufeinanderfolgende Ausführung verschiedener Scans kann so die Position der maximalen Intensität des Reflexes im reziproken Raum gefunden werden. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, ob die Reflexe eine stark asymmetrische Form haben oder sogar eine Doppelspitze zeigen. Diese können, wie bereits in der Arbeit beschrieben, bei Schichtsystemen oder einer fehlerhaften Justage der Probenlage auftreten. Mögliche Fehler beim Einmessen eines Reflexes lassen sich nachträglich anhand der Optimierungs-Scans feststellen, die ebenfalls gespeichert werden. Um eine Probe zu untersuchen, muss diese erst manuell in der Goniometermitte positioniert werden. Danach kann dann ein Batch Job für mehrere Reflexe und auch für verschiedene Proben durchgeführt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurde in der Regel der folgende Ablauf für symmetrische bzw. asymmetrische Reflexe gewählt.

Für die meisten Untersuchungen lieferte diese Methode gute Ergebnisse, so dass mit ge-

Symmetrischer Reflex		Asymmetrischer Reflex	
Scan	Bereich (°)	Scan	Bereich (°)
ω	2	ϕ	30
$2\theta/\omega$	0,1	ω	2
ω	0,5	$2\theta/\omega$	2
ψ	8	ψ	8
ω	0,5	ϕ	8
$2\theta/\omega$	0,1	ω	2
ω	0,5	$2\theta/\omega$	2
$2\theta/\omega$	0,1	ω	2
		$2\theta/\omega$	2
eigentliche Messungen		eigentliche Messungen	

Tab. A.2: Reihenfolge der Scans zum Einmessen symmetrischer und asymmetrischer Reflexe. Die Scanweite und die Reihenfolge kann beliebig erweitert werden.

ringerem Aufwand eine große Zahl an Proben und Reflexen untersucht werden konnte. Probleme bzw. Messfehler treten jedoch bei schwachen Reflexen wie dem 30 $\bar{3}$ 2 Reflex auf, da hier die automatische Suche des Maximums nicht gut funktioniert.

Streifender Einfall

Messungen unter streifendem Einfall bzw. in grazing incidence sind mit der Verwendeten Anlage eigentlich nicht möglich, da die Primärstrahl-Intensität auf Grund der Strahl-Form zu gering ist. Durch sehr lange Integrationszeiten >30 s lassen sich zwar Messungen durchführen, aber der Erkenntnisgewinn rechtfertigt den Aufwand meistens nicht. Anders verhält es sich bei Proben auf Substraten mit Fehlschnitt. Diese zeigten unter zwei bis drei Orientierungen bezüglich ϕ eine hohe Intensität für hk0 Reflexe, was darauf zurückzuführen ist, dass Stufenkanten der Schicht direkt zur Quelle zeigen und Strahlung gut in die Probe einkoppelt. Diese Proben lassen sich mit Integrationszeiten von wenigen Sekunden vermessen, so dass grazing incidence Messungen eine weitere Untersuchungsmöglichkeit darstellen.

Kühlwassersystem des Diffraktometers

Wie im Handbuch des Diffraktometers beschrieben, muss das Kühlwasser des Primärkreises gepuffert werden, um den PH-Wert stabil zu halten. Meistens geht Kühlwasser durch Verdunstung verloren, so dass es durch demineralisiertes Wasser ersetzt werden muss. Weiterhin muss der PH-Wert regelmäßig überprüft werden und gegebenenfalls durch neue Pufferlösung korrigiert werden. Dennoch kommt es mit der Zeit zur Ablagerung von organischen und anorganischen Substanzen im System. Diese können entweder durch Spülen mit stark verdünnter Zitronensäure oder gelöstem Spülmaschinen-Mittel entfernt werden, da die enthaltenen Enzyme organische Bestandteile entfernen (funktioniert auch für Kaffeemaschinen). Zur Reinigung sollte jedoch die Röntgenröhre aus dem Kreislauf entfernt werden und nach der Reinigung ist das System gründlich mit Wasser zu spülen.

Weitere Hinweise

Zum Hochfahren der Röntgenquelle sollte nicht das automatische Programm der Software genutzt werden, da die Spannung zeitweise mehr als 40 kV beträgt, was insbesondere bei älteren Röhren zu Überschlügen führt. Stattdessen ist das Batch program: „powering up“ bzw. „powering up slowly“ nach einem längeren Stillstand zu verwenden.

Bei längerem Stillstand sollte weiterhin das primäre Kühlwasser abgestellt werden, da sich an der kalten Röhre Kondenswasser bilden kann, welches bei der Wiedereinbetriebnahme ebenfalls zu Problemen führen kann.

Danksagung

Es ist jetzt 23:45 und meine Doktorarbeit wird im Nebenraum gedruckt. An dieser Stelle möchte ich daher die Zeit nutzen und all denen danken, die mich während der letzten Jahre unterstützt haben.

- Als erstes möchte ich Herrn Prof. Detlef Hommel danken, der mir ermöglichte meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Erwähnen möchte ich auch sein Talent, immer wieder Möglichkeiten zu finden, wie meine Stelle trotz leerer Konten weiterzufinanzieren ist.
- Weiterhin danke ich Herrn Prof. Jens Falta für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Frank Jahnke und Herrn Prof. Manfred Radmacher, die sich bereit erklärt haben, als Prüfer im Kolloquium zu fungieren.
- Dem „Wroclaw Research Center EIT + Sp. of o.o. NanoMat project “für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts „Application of Nanotechnology in Advanced Materials “..
- Dem Postgraduate International Program (PIP) danke ich für die finanzielle Unterstützung für Auslandsreisen.

Grüßen möchte ich alle Mitglieder der Arbeitsgruppe, die dafür gesorgt haben, dass eine angenehme Atmosphäre herrscht und immer für (fachliche) Gespräche zur Verfügung standen. Speziell möchte ich einigen Personen danken, die etwas mehr zum Gelingen beigetragen haben:

- Allen MOVPE-Wachsern für die Einführung in die Praktiken und Mysterien der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (Stephan, Timo, Heiko, Christian T.).
- Meinem direkten Betreuer Stephan, der meistens alles wusste, alle Probleme durch „eben mal schnell gucken“ lösen konnte und viele gute Hinweise gegeben hat.
- Timo für viele Anregungen und ausführliche Vorschläge zur Korrektur.
- Arne ebenfalls für Korrekturvorschläge und Diskussionen zu TeX- Xmgrace- und Linux-Problemen.
- Carsten, der das Projekt zum Hochtemperaturumbau eingeworben hat.
- Jakob und Christian D. für die Zusage, als Beisitzer am Kolloquium teilzunehmen
- Den TechnikerInnen Sonja, Kalle und Torben für ihren Beitrag, den Laden am Laufen zu halten.
- Meinen BüronachbarInnen Heiko, Sebastian und Elahe für fachliche und unterhaltsame Gespräche.

Außerdem möchte ich einigen Personen danken, die nicht (mehr) zur Arbeitsgruppe gehören.

- Thomas Schmidt, für Hinweise und Korrekturen zur Röntgenbeugung.
- Marco und Thorsten aus der Arbeitsgruppe Rosenauer, die einige TEM-Aufnahmen für mich angefertigt haben.
- Christian T, der versucht hat mit PL und CL meine Proben zum Leuchten zu bringen.
- Daniel, der ebenfalls bei der Fehlersuche in der Arbeit geholfen hat und immer als überfachlich kompetenter Kaffeepausenpartner zur Verfügung stand.
- Ein großer Dank geht auch an meine Eltern, die mir zunächst das Studium ermöglichten und mich später in vielfacher Weise unterstützten, nicht zuletzt durch die sachkundigen Hinweise bezüglich Orthographie und Interpunktion.
- Und dann noch Verena, die sich mein Gejammer über defekte Anlagen und das Zusammenschreiben an sich anhören durfte.

Jetzt ist es 1:25 und ich habe keine Lust mehr auf leere Toner und Selbstreinigung...